ВЫСШЕЕ ПРОФЕССИОНАЛЬНОЕ ОБРАЗОВАНИЕ

НЕОРГАНИЧЕСКАЯ ХИМИЯ

В ТРЕХ ТОМАХ

Под редакцией академика Ю.Д. ТРЕТЬЯКОВА

ТОМ 3

Химия переходных элементов

Книга 1

Допущено Министерством образования Российской Федерации в качестве учебника для студентов высших учебных заведений, обучающихся по направлению 510500 «Химия» и специальности 011000 «Химия»

Москва
Издательский центр «Академия»
2007

УДК 54(075.8)
ББК 24.1я73
Н52

Рецензенты:
декан химико-биологического факультета Московского городского педагогического университета, д-р хим. наук, профессор *В.Ю. Котов*;
член-корр. РАН, д-р хим. наук, профессор *А.Б. Ярославцев*

Неорганическая химия : в 3 т. / под ред. Ю.Д.Третьякова. Т. 3 : Хи-
Н52 мия переходных элементов. Кн. 1 : учебник для студ. высш. учеб. заведений / [А.А.Дроздов, В.П.Зломанов, Г.Н.Мазо, Ф.М.Спиридонов]. — М. : Издательский центр «Академия», 2007. — 352 с.
ISBN 5-7695-2532-0

Изложено современное состояние химии переходных элементов 4—7-й групп, соответствующих длиннопериодной форме Периодической таблицы. Дана общая характеристика групп, подробно описаны строение и свойства простых веществ и соединений элементов.

Для студентов химических факультетов университетов и химических специальностей высших учебных заведений.

УДК 54(075.8)
ББК 24.1я73

ISBN 5-7695-2532-0 (т. 3, кн. 1)
ISBN 5-7695-3020-0 (т. 3)
ISBN 5-7695-1437-X

ПРЕДИСЛОВИЕ

В третьем томе учебника систематически изложена химия *d*- и *f*-элементов. Как и во втором томе, посвященном химии непереходных элементов, последовательность подачи материала соответствует расположению групп в Периодической системе элементов Д. И. Менделеева. Нумерация групп дана в соответствии с длиннопериодной формой Периодической таблицы, рекомендованной Международным союзом теоретической и прикладной химии (International Union of Pure and Applied Chemistry — IUPAC).

Первая глава учебника является вводной и охватывает все важнейшие аспекты химии переходных металлов. Изложенный в ней материал по строению и свойствам координационных соединений дополняет соответствующую главу первого тома, в которой были даны первоначальные понятия.

В процессе работы над книгой обнаружилось, что сведения, традиционно приводимые в учебной литературе по химии, основаны на устаревших представлениях о строении некоторых соединений, а зачастую даже и об их ошибочном составе. В качестве примеров можно привести ацетат марганца(III) «$Mn(CH_3COO)_3 \cdot 2H_2O$», диуранат аммония «$(NH_4)_2U_2O_7$», растворимые молибденовые си́ни «Mo_4O_{10}» и т.д. Существуют разночтения между данными рентгеноструктурного анализа, содержащимися в банке ICSD (Inorganic Crystal Structure Database), и сведениями, приводимыми не только в фундаментальных классических монографиях прошлых лет, но и в пятитомной Химической энциклопедии. Они касаются, например, сведений об осно́вных солях некоторых переходных металлов. Все это заставило нас дать более подробное описание свойств соединений. Чтобы помочь студентам и сделать изложение более наглядным, приведено большое число иллюстраций, использованы крупный и мелкий шрифт, таблицы; дополнительный материал выделен из основного текста в отдельные блоки. Вопросы и упражнения, приведенные в конце каждой главы, ориентированы не на механическую проверку знаний, а на размышления и анализ, творческий подход, а иногда и работу с дополнительной литературой. Задания тренировочного характера предполагается вынести в задачник, наряду с книгой «Практикум по неорганической химии» (М.: Издательский центр «Академия», 2004), входящий в единый комплект с данным учебником.

Как и во втором томе, изложение материала начинается с общей характеристики группы — анализа электронной конфигурации атомов, возможных степеней окисления, выявления общих закономерностей в изменении окислительно-восстановительных и кислотно-осно́вных свойств соединений. Затем приводится описание простых веществ, оксидов, галогенидов, кислородных соединений. Авторы сочли нецелесообразным отделять комплексные соединения от солей, многие из которых представляют собой аквакомплексы. Поэтому химия гидроксидов, солей и комплексных соединений рассматрива-

ется в едином подразделе. В некоторых главах в самостоятельные подразделы вынесены сведения о сульфидах, нитридах, фосфидах, в противном случае информация приведена при изложении свойств простых веществ.

Авторы, стремясь показать современное состояние химической науки, ввели в учебник дополнительный материал, посвященный наиболее актуальным проблемам современной неорганической химии и материаловедения — высокотемпературным сверхпроводникам, супрамолекулярной химии, материалам с колоссальным магнетосопротивлением, гомогенному металлокомплексному катализу, бионеорганической химии.

Напомним, что формулы сложных неорганических веществ, приводимые в книге, не предназначены для заучивания наизусть, а служат лишь иллюстрацией основных концепций и закономерностей.

Как и во втором томе издания, экспериментальные факты почерпнуты из многотомного справочника Gmelin—Krauts Handbuch der anorganischen Chemie, последнего (пятого) издания энциклопедии Kirk — Olhmer Encyclopedia of Chemical Technology (N. Y.: Wiley-Interscience, 2004—2005), восьмитомной энциклопедии Encyclopedia of Inorganic Chemistry (Sussex: John-Wiley, 1997), второго издания Comprehensive Coordination Chemistry (Amsterdam: Elsevier, 2004) и лучших европейских и американских учебников (*Cotton F.A.*, *Wilkinson G.*, *Murillo C.A.*, *Bochmann M.* Advanced Inorganic Chemistry. — 6th ed. — N. Y.: John Wiley and Sons, 1999; *Greenwood N.N.*, *Earnshaw A.* Chemistry of the Elements. — 2nd ed. — N. Y.: Butterworth — Heinemann, 1997; *Huheey J.E.*, *Keiter E.A.*, *Keiter R.L.* Inorganic Chemistry. Principles of Structure and Reactivity. — 4th ed. — N. Y.: Harper Collins, 1993; *Housecroft C.E.*, *Sharpe A.* Inorganic Chemistry — N.Y.: Prentice Hall, 2001; *Douglas B.E.*, *McDaniel D.H.*, *Alexander J.J.* Concepts and Models of Inorganic Chemistry. — 3rd ed. — N. Y.: John Wiley and Sons, 1994; *Kaim W.*, *Schwederski B.* Bioinorganic Chemistry: Inorganic Elements in the Chemistry of Life. — N. Y.: John Wiley and Sons, 2001; *Frausto da Silva J.J.R.*, *Williams R.J.P.* The Biological Chemistry of the Elements. — Oxford: Clarendon Press, 1997; *Wold A.*, *Dwight K.* Solid State Chemistry. — N. Y.: Chapman and Hall, 2003; *Parshall G.W.*, *Ittel S.D.* Homogeneous Catalysis. — 2nd ed. — N. Y.: John Wiley and Sons, 1997) либо взяты авторами из оригинальных статей и специальной литературы — в этом случае по тексту приводятся ссылки на источники. Значения энергий ионизации даны по книгам: *Бацанов С. С.* Структурная химия, факты и зависимости. — М.: Диалог-МГУ, 2000; *Emsley J.* The Elements. — 3rd ed. — Oxford: Oxford University Press, 2000. Металлические радиусы, приведенные в книге, соответствуют, если не указано иначе, половине кратчайшего межъядерного расстояния в структурах простых веществ с координационным числом 12. Ионные радиусы даны по Шеннону и Прюитту: *Shannon R. D.*, *Prewitt C. T.* // Acta Cryst. B. — 1969. — V. 25. — P. 925; 1970. — V. 26. — P. 1046.

Авторы надеются, что проделанная работа найдет отклик как у студентов, так и у преподавателей и ученых, послужит развитию образования и науки в Российской Федерации.

Мы будем рады получить ваши замечания и пожелания по адресу: 119899, Москва, Ленинские Горы, МГУ им. М.В.Ломоносова, кафедра неорганической химии, или по электронной почте: drozdov@inorg.chem.msu.ru.

А.А.Дроздов, *В.П.Зломанов*, *Г.Н.Мазо*, *Ф.М.Спиридонов*

Глава 1

ВВЕДЕНИЕ В ХИМИЮ ПЕРЕХОДНЫХ ЭЛЕМЕНТОВ

1.1. ОСОБЕННОСТИ ХИМИИ ПЕРЕХОДНЫХ ЭЛЕМЕНТОВ

Переходными называют элементы, в атомах или ионах которых *d*- и *f*-оболочки частично заполнены электронами. Этот термин означает, что в атомах этих элементов наблюдается переход от частично заполненного предвнешнего слоя к устойчивой оболочке, содержащей 18 (*d*-элементы) или 32 (*f*-элементы) электрона. Заполнение электронами *d*-подуровня начинается у элементов 3-й группы (скандия, иттрия, лантана) и формально заканчивается у элементов 11-й группы (меди, серебра, золота). Так, атом серебра имеет электронную конфигурацию $[Kr]4d^{10}5s^1$, т.е. его *d*-подуровень полностью завершен, и в то же время в определенных условиях он обладает способностью отдавать *d*-электроны, например, переходя в степень окисления +2 с конфигурацией $[Kr]4d^9$, известную в некоторых комплексных соединениях. Таким образом, серебро является переходным элементом. Элементы следующей 12-й группы (цинк, кадмий, ртуть) с конфигурацией $(n-1)d^{10}ns^2$ не образуют устойчивых соединений в степени окисления выше +2, т.е. не теряют электроны с *d*-подуровня и не относятся к переходным. Однако наличие низкого по энергии целиком заполненного *d*-подуровня делает их химию во многом близкой химии переходных элементов, что позволяет рассматривать их в данном томе, посвященном переходным металлам.

В короткопериодном варианте Периодической таблицы переходными считают элементы побочных подгрупп (за исключением подгруппы цинка), а в длиннопериодном варианте — это элементы 3—11-й групп.

Все переходные элементы характеризуются относительно низкими первыми энергиями ионизации, что присуще металлам. По характеру заполняемых орбиталей переходные элементы подразделяют на *d*-элементы и *f*-элементы. *d*-Элементы образуют три ряда — в четвертом (3*d*), пятом (4*d*) и шестом (5*d*) периодах. *f*-Элементы объединяют в два семейства — лантаноиды (4*f*) и актиноиды (5*f*).

Согласно принципу Паули и правилам Клечковского 3*d*- и 4*d*-подуровни заполняются сразу после 4*s*- и 5*s*-подуровней соответственно. Поэтому *d*-элементы первых двух переходных рядов (3*d* и 4*d*) следуют непосредственно за элементами *s*-блока. В третьем переходном ряду у лантана также начинает заполняться *d*-подуровень ($5d^16s^2$), однако затем энергетически более устойчивым оказывается 4*f*-подуровень, энергия которого резко понижается при воз-

растании порядкового (атомного) номера (заряда ядра) Z от 57 до 60. У церия ($Z = 58$) на $5d$-оболочке еще сохраняется единственный d-электрон ($4f^1 5d^1 6s^2$), однако уже у следующего за ним празеодима ($Z = 59$) он переходит на $4f$-подуровень ($4f^3 6s^2$). Далее вплоть до иттербия происходит заполнение $4f$-подуровня, а у последнего из лантаноидов — лютеция электрон поступает на $5d$-орбиталь ($4f^{14} 5d^1 6s^2$). Таким образом, лантан ($Z = 57$) и лютеций ($Z = 71$) формально считаются d-элементами. В то же время по многим свойствам они близки к $4f$-элементам и рассматриваются вместе с ними. Все эти элементы, а также скандий и иттрий часто объединяют в семейство редкоземельных. У следующего за лютецием элемента гафния ($Z = 72$) продолжается заполнение $5d$-подуровня.

Химия $5d$-элементов во многом имеет большее сходство с химией металлов $4d$-ряда, чем химия $3d$-элементов с химией $4d$-металлов.

Частично заполненные d-орбитали активно участвуют в образовании химических связей. Такие связи, как правило, имеют преимущественно ковалентный характер. Степень ковалентности резко возрастает при уменьшении числа d-электронов, т.е. с повышением степени окисления, что проявляется в изменении температур плавления и кипения. Например, оксид марганца(II) плавится при температуре 1 840 °С, оксид марганца(II, III) Mn_3O_4 — при температуре 1 564 °С, а марганцевый ангидрид Mn_2O_7 — при 5—9 °С.

Элементы-лантаноиды во многом отличаются от элементов d-блока. Внутренние $4f$-орбитали сильно экранированы и практически не участвуют в образовании химических связей. Именно поэтому многие соединения лантаноидов ионные, а сами лантаноиды стремятся иметь степень окисления +3. Исключение составляет церий —первый в ряду $4f$-элементов. Для него характерна энергетическая близость $4f$- и $5d$-подуровней, что делает химию церия похожей на химию d-металлов. Аналогичная ситуация наблюдается и у элементов-актиноидов вплоть до америция, эти элементы также похожи на металлы d-блока. Им свойственны переменные степени окисления, высокая доля ковалентности в соединениях. Актиноиды конца $5f$-ряда по свойствам напоминают лантаноиды. Однако сильная радиоактивность этих элементов серьезно препятствует изучению их химии.

В отличие от непереходных элементов в образовании химических связей атомами металлов d-блока существенную роль играют d-электроны. Они расположены достаточно близко от ядра (рис. 1.1) и экранируют его. Степень экранирования возрастает с заселением d-подуровня. При движении вдоль d-ряда, т.е. при последовательном переходе от элементов 3-й группы к элементам 12-й группы, наблюдаются рост эффективного заряда ядра, увеличение устойчивости d-подуровня и сжатие d-орбиталей (*d-сжатие*), сопровождающееся понижением энергии орбиталей (рис. 1.2) и уменьшением атомного радиуса. У элементов 12-й группы энергия d-электронов оказывается

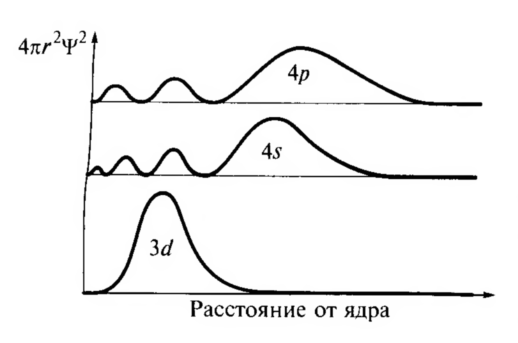


Рис. 1.1. Функции радиального распределения электронной плотности $3d$-, $4s$-, $4p$-орбиталей атома кобальта

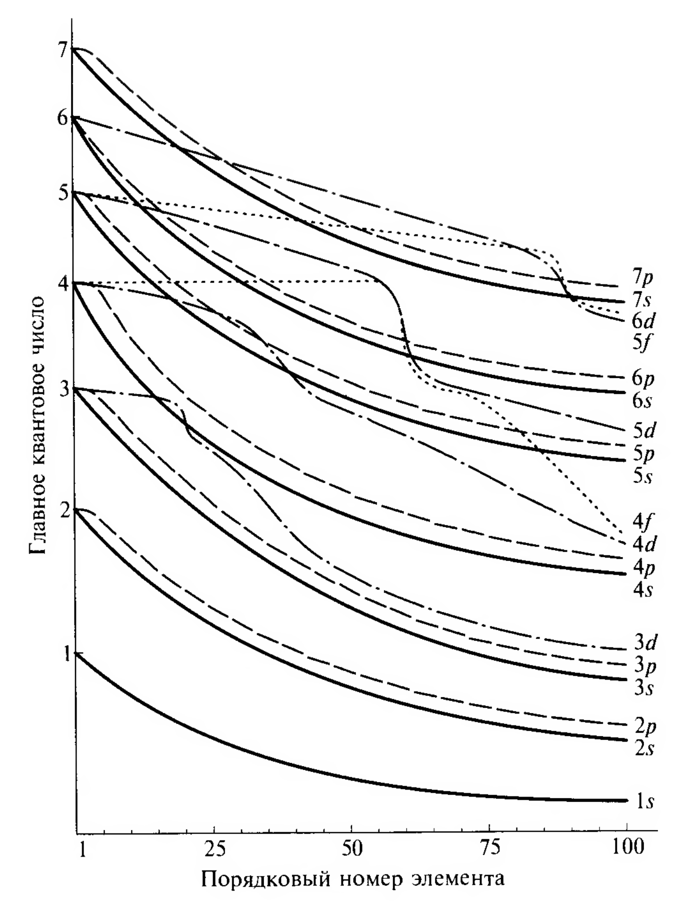


Рис. 1.2. Зависимость энергии атомных орбиталей от порядкового номера элемента

ниже энергии внутренних орбиталей (рис. 1.3), иными словами, находящиеся на них электроны уже не являются валентными.

Электронная конфигурация. Практически все *d*-переходные элементы имеют в основном состоянии конфигурацию $(n-1)d^y ns^x$, где $x = 1, 2$; $y = 1 — 10$, т. е. содержат хотя бы один *s*-электрон. Из-за более резкого снижения энергии *d*-орбиталей при движении по *d*-ряду и гораздо большего их сжатия по сравнению с *s*-орбиталями *d*-электроны испытывают более сильное отталкивание, что и обусловливает размещение части электронов на *s*-орбитали, несмотря на то что она обладает большей энергией (см. рис. 1.2, 1.3). Известно, что электроны с параллельными спинами испытывают меньшее взаимное отталкивание, чем электроны с противоположными спинами; разность энергий этих двух состояний называют *обменной*

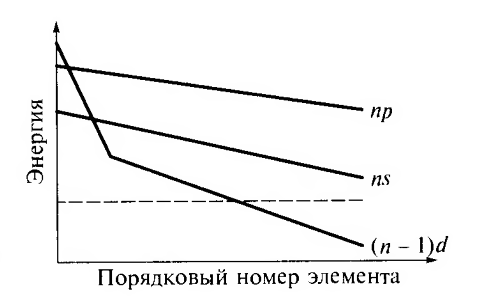


Рис. 1.3. Изменение энергии *s*-, *p*-, *d*-орбиталей в ряду переходных элементов (пунктиром показано изменение энергии внутренних орбиталей)

энергией. Она достигает максимума в случае половинной и полной заселенностей d-подуровня, т.е. при электронных конфигурациях d^5 и d^{10}. С этим связано явление «проскока электрона», наблюдающееся в электронных конфигурациях основного состояния элементов середины и конца d-рядов. Например, у хрома электронная конфигурация оказывается $3d^54s^1$ вместо $3d^44s^2$, у палладия — $4d^{10}5s^0$ вместо $4d^84s^2$, у элементов группы меди — $(n-1)d^{10}ns^1$ вместо $(n-1)d^9ns^2$.

Из-за большей энергии внешнего s-подуровня по сравнению с d-подуровнем ионизация атомов переходных металлов начинается с потери s-электронов и лишь затем электронов с d-подуровня. Так, электронная конфигурация атома железа $[Ar]3d^64s^2$, иона Fe^{2+} $[Ar]3d^6$, а иона Fe^{3+} $[Ar]3d^5$.

Атомные радиусы. Небольшое уменьшение радиусов при движении по d-ряду происходит вследствие d-сжатия, вызванного постепенным повышением заряда ядер и усилением кулоновского притяжения электронов к ядру. В группе радиус заметно возрастает при переходе от $3d$- к $4d$-элементам и лишь незначительно при переходе от $4d$- к $5d$-элементам. Близость радиусов элементов-аналогов второго и третьего переходных рядов связана с заполнением $4f$-подуровня, который предшествует заселению $5d$. Уменьшение атомного радиуса за счет сокращения размера внутренних f-орбиталей (*лантаноидное сжатие*) практически полностью компенсирует его рост, связанный с появлением нового энергетического уровня. Это приводит к близости химии переходных элементов начала ряда — циркония и гафния, в меньшей степени — ниобия и тантала. На атомные радиусы, а также на энергии ионизации тяжелых ($5d$) переходных элементов оказывают влияние релятивистские эффекты.

Энергия ионизации. По сравнению с s- и p-элементами у переходных металлов не наблюдается существенных изменений в энергиях ионизации (I) при движении по периоду или группе. В каждом из трех семейств d-элементов ($3d$, $4d$, $5d$) с увеличением числа d-электронов первая и вторая энергии ионизации несколько повышаются, что связано с общим ростом устойчивости d-подуровня (рис. 1.4). Резкое увеличение энергии ионизации наблюдается для частиц с конфигурациями d^5 или d^{10} (например, Cr^+, Cu^+, Zn^0), обладающих высокими значениями обменной энергии и повышенной стабильностью. По тем же причинам частицы, содержащие один или шесть d-электронов, имеют пониженные значения энергий ионизации по сравнению с соседними в ряду

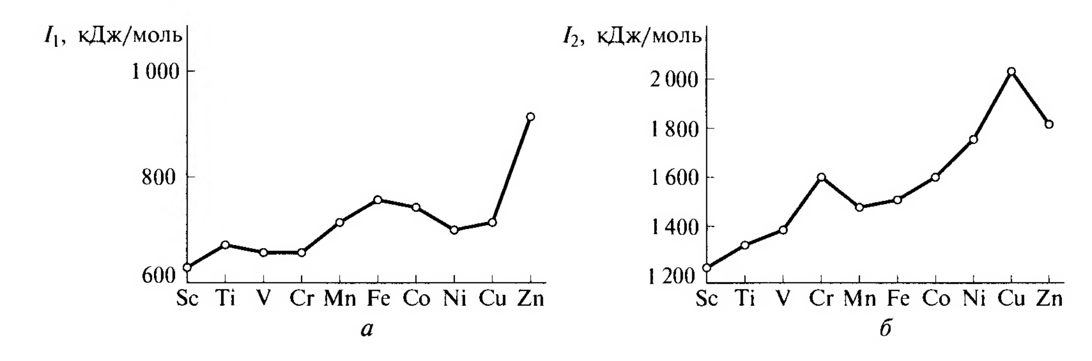


Рис. 1.4. Изменение первой I_1 (*а*) и второй I_2 (*б*) энергии ионизации атомов $3d$-элементов

d-элементов ($I(Fe^{2+})$ = 30,65 эВ; сравните: $I(Mn^{2+})$ = 33,67 эВ; $I(Co^{2+})$ = = 33,50 эВ).

Электроотрицательность. Если в малых периодах, состоящих из непереходных элементов, происходит существенный рост электроотрицательности, то при движении по d-ряду электроотрицательность возрастает лишь незначительно, как это наблюдалось для энергий ионизации. В группе электроотрицательность несколько убывает, наиболее заметно при переходе от 3d- к 4d-элементам. Поскольку d-орбитали металла принимают активное участие в образовании связей, электроотрицательность атома в соединении зависит от окружения, а в комплексах — от типа лиганда и его донорно-акцепторных свойств. Поэтому значения электроотрицательностей, рассчитанные для нейтрального атома, в случае переходных металлов не являются информативными.

Координационные числа. Для элементов 3d-ряда наиболее распространено координационное число 6, хотя известны также многочисленные комплексы с низкими координационными числами 2, 3, 4, 5. Комплексы с координационным числом 4 имеют геометрию тетраэдра или плоского квадрата (рис. 1.5, *а*, *б*). Для координационного числа 5 характерна форма тригональной бипирамиды или квадратной пирамиды (рис. 1.5, *в*, *г*). Иногда встречаются и более высокие координационные числа — вплоть до 8. Для 4d- и 5d-элементов, особенно для тех, которые расположены в начале ряда, характерны высокие координационные числа — от 7 до 12. Изменение координационного числа наблюдается даже в соединениях со сходной стехиометрией. Например, твердый $TiBr_4$ образован тетраэдрическими молекулами, в то время как $ZrBr_4$ и

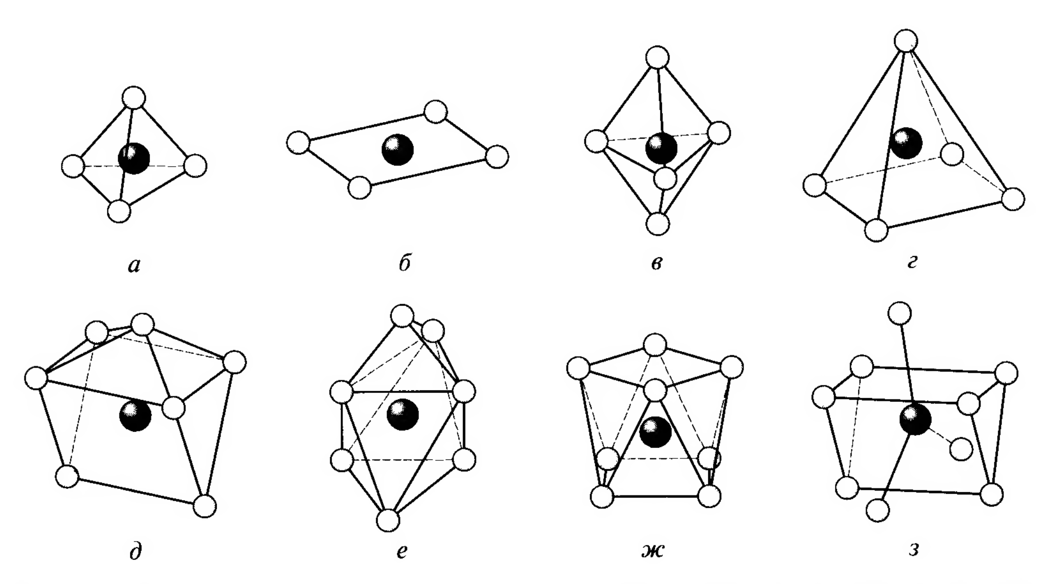


Рис. 1.5. Координационные полиэдры (многогранники) для комплексов с разными координационными числами (КЧ) ионов d-металлов:

а — тетраэдр ($[NiCl_4]^{2-}$, КЧ 4); *б* — плоский квадрат ($[PtCl_4]^{2-}$, КЧ 4); *в* — тригональная бипирамида ($[CuCl_5]^{3-}$, КЧ 5); *г* — квадратная пирамида ($[Ni(CN)_5]^{3-}$, КЧ 5); *д* — одношапочная тригональная призма ($[NbF_7]^{2-}$, КЧ 7); *е* — одношапочный октаэдр ($[W(CO)_4Br_3]^-$, КЧ 7); *ж* — квадратная, или архимедова, антипризма ($[Y(H_2O)_8]^{3+}$, КЧ 8); *з* — трехшапочная тригональная призма ($[ReH_9]^{2-}$, КЧ 9)

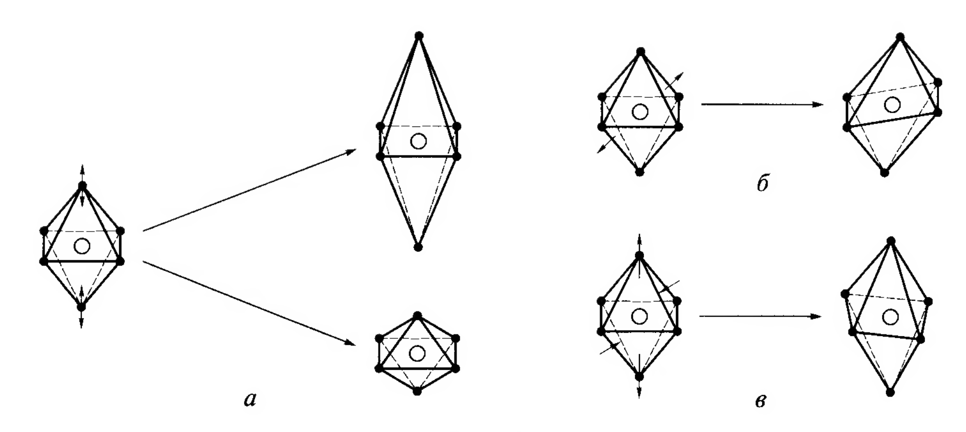


Рис. 1.6. Типы искажений октаэдра:
а — тетрагональное ($O_h \to D_{4h}$); *б* — тригональное ($O_h \to D_{3d}$); *в* — ромбическое ($O_h \to D_{2h}$)

$HfBr_4$ имеют слоистую структуру и состоят из октаэдров, объединенных ребрами. Аналогично, хромовый ангидрид CrO_3 построен цепями тетраэдров, связанных ребрами, а молибденовый MoO_3 и вольфрамовый WO_3 ангидриды имеют слоистую структуру, составленную из искаженных октаэдров с общими ребрами. Для большинства соединений с координационным числом 6 характерна октаэдрическая геометрия, которая при определенных условиях (эффект Яна—Теллера) может искажаться.

Существуют три типа искажений октаэдра (рис. 1.6):

1) *тетрагональное* растяжение или сжатие октаэдра по оси четвертого порядка (за противоположные вершины; рис. 1.6, *а*);

2) *тригональное* — растяжение по оси третьего порядка (за противоположные грани; рис. 1.6, *б*); образующийся полиэдр называют тригональной антипризмой;

3) *ромбическое* — сжатие по оси второго порядка (рис. 1.6, *в*).

Координационное число 7 реализуется в виде трех типов полиэдров: пентагональной бипирамиды, одношапочной тригональной призмы (см. рис. 1.5, *д*) и одношапочного октаэдра (см. рис. 1.5, *е*). Для координационного числа 8 характерна геометрия в форме куба или квадратной (архимедовой) антипризмы, образующейся при повороте одной из граней куба на 45° (см. рис. 1.5, *ж*). Многие комплексы с координационным числом 9 имеют геометрию трехшапочной тригональной призмы (см. рис. 1.5, *з*). Для актиноидов и лантаноидов известны ионы и с более высокими координационными числами — вплоть до 16*.

Характер химической связи в соединениях. В большинстве случаев во взаимодействиях металл—лиганд атом металла благодаря наличию вакантных *d*-орбиталей выступает в роли акцептора, а лиганд — в роли σ-донора. Активное участие *d*-орбиталей в химической связи придает ей частично ковалентный характер. Степень ковалентности возрастает с ростом степени окисления и уменьшением координационного числа.

Общий характер изменения степени ковалентности иллюстрирует график, составленный по результатам анализа данных кристаллических структур карбоксилатов разных металлов** (рис. 1.7).

---

* *Favas M. C., Kepert D. L.* // Progr. Inorg. Chem. —1981. — V. 28. — P. 309.

** *Hocking R. K., Hambley T. W.* // Inorg. Chem. — 2003. — V. 42. — P. 2833.

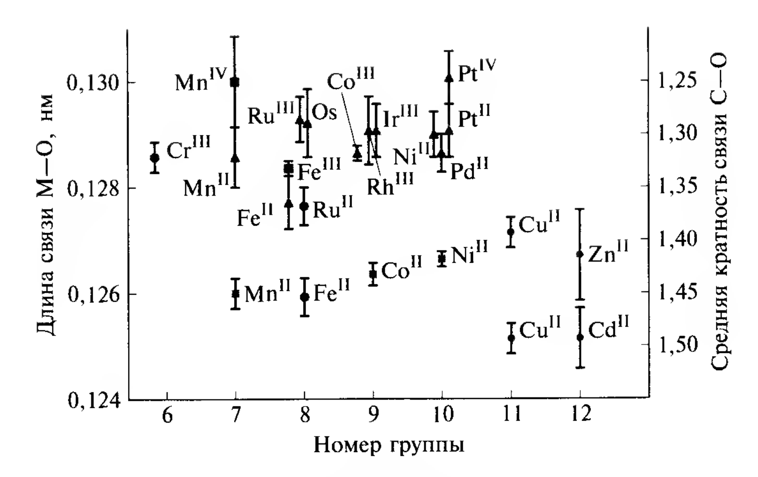


Рис. 1.7. Зависимость длины связи металл—лиганд и кратности связи углерод—кислород в карбоксилатах переходных металлов от номера группы (точки ▲ — низкоспиновые, ■ — высокоспиновые комплексы)

Степень ковалентности возрастает также в кластерах при увеличении кратности связи M—M, которая в некоторых случаях может достигать четырех. При образовании кратных связей металл может выступать как в роли донора, так и в роли акцептора электронов. Переходные металлы в низких степенях окисления предоставляют часть *d*-электронов на вакантные орбитали лиганда; такое взаимодействие называют *π-дативным*. Оно имеет место в комплексах переходных металлов с оксидом углерода(II), олефинами, алкадиенами, фосфинами, молекулярным водородом и азотом.

π-Акцепторные свойства лигандов усиливаются в ряду:

$$NO > PF_3 > CO > PCl_3 > P(OR)_3 > PR_3$$

где R — алифатический заместитель.

Эти лиганды выступают одновременно и как σ-доноры, что приводит к образованию прочной химической связи (рис. 1.8). Данные комплексные соединения, из которых наиболее известны карбонилы, подчиняются *правилу Сиджвика* (*правилу эффективного атомного номера*), согласно которому устойчивой является 18-электронная оболочка — именно она соответствует устойчивой электронной конфигурации $(n-1)d^{10}ns^2np^6$ атома инертного газа. Так, в соответствии с этим правилом никель в степени окисления нуль (Ni^0 $3d^84s^2$, 10 электронов) образует карбонил состава $Ni(CO)_4$ (каждая молекула CO предоставляет одну пару электронов), а железо (Fe^0 $3d^64s^2$, 8 электронов) — $Fe(CO)_5$. В случае кобальта (Co^0 $3d^74s^2$, 9 электронов) 18-электронная оболочка может быть обеспечена только путем образования димера со связью металл—металл $Co_2(CO)_8$, что и подтверждается экспериментально.

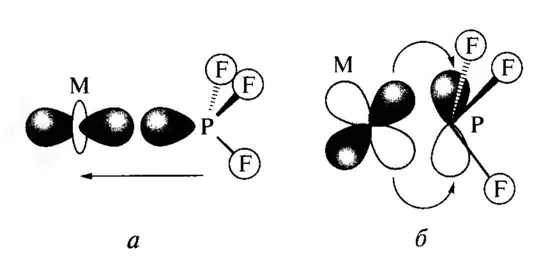


Рис. 1.8. Образование σ-связей (*а*) и π-связей (*б*) в комплексе с PF_3

Акцепторные свойства металла наиболее ярко выражены в случае высоких степеней окисления и проявляются в соединениях с сильными σ-донорами. σ-Донорные свойства лигандов усиливаются с ростом отрицательного заряда и уменьшением их размера:

$$O^{2-} \gg F^-;\ P^{3-} > S^{2-} \gg Cl^-;\ N^{3-} \gg P^{3-}$$

Кратная связь M—O в анионах MO_4^{n-} (M = V, Cr, Mn, Fe, Mo, Tc, Ru, W, Re, Os и др.) реализуется в результате взаимодействия заполненных орбиталей кислорода с пустыми *d*-орбиталями металла.

Кластеры

Термин «кластер» в современной науке имеет необычайно широкое значение и фактически может быть применен к любым объектам, представляющим собой скопление частиц в соответствии с англ. cluster — пучок, рой, скопление. Так, ассоциаты молекул воды, присутствующие в жидкой и газовой фазах, нередко называют кластерами воды и т.д. В узком смысле слова *кластером* называют частицу со связью (связями) металл—металл (рис. 1.9). К простейшим объектам такого типа относятся ультрадисперсные металлические частицы диаметром менее 0,3 мкм, содержащие менее одного миллиона атомов. По мере умень-

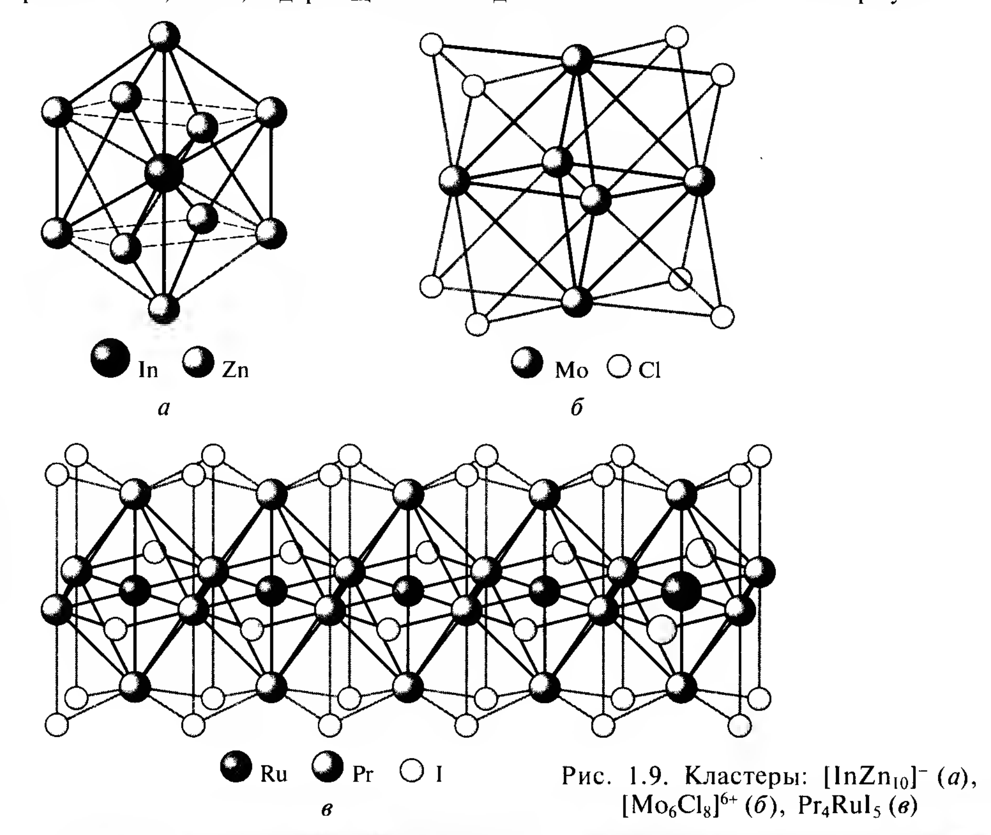
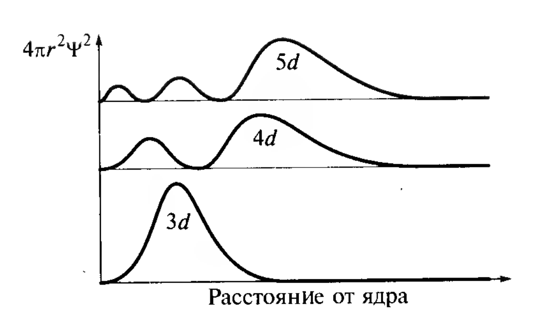


Рис. 1.9. Кластеры: $[InZn_{10}]^-$ (*а*), $[Mo_6Cl_8]^{6+}$ (*б*), Pr_4RuI_5 (*в*)

Рис. 1.10. Функции радиального распределения электронной плотности $3d$-, $4d$-, $5d$-орбиталей



В то время как компактные $3d$-орбитали перекрываются с орбиталями других атомов лишь на расстоянии, существенно меньшем суммы ковалентных радиусов (рис. 1.10), $4d$- и $5d$-ор-

шения размера частиц в таком гигантском кластере возрастает роль атомов, находящихся на поверхности, которые стремятся к ассоциации с другими подобными им частицами. Единственный способ стабилизации заключается в покрытии их поверхности лигандами — карбонилом, галогенидами, фосфинами и др. Такие молекулярные кластерные соединения металлов часто обладают высокой устойчивостью, могут быть перекристаллизованы из различных растворителей, очищены вакуумной сублимацией. В некоторых случаях отдельные кластерные частицы оказываются соединенными друг с другом связями металл—металл в цепи, слои и каркасы. Так возникает кластерный материал.

В кластерах переходных металлов химическая связь осуществляется путем обобществления d-электронов, которые могут принимать участие и в образовании связи металл—лиганд. Для простейших карбонильных кластеров действует сформулированное Сиджвиком правило эффективного атомного номера, предполагающее, что все связи в кластере являются двухцентровыми двухэлектронными. Только в этом случае частица с 18 валентными электронами оказывается устойчивой. Для многоядерных полиэдрических кластеров, в вершинах которых сходится не менее четырех ребер, правило Сиджвика нарушается, что свидетельствует о более сложном характере связи, описываемом методом молекулярных орбиталей. Большинство галогенидных кластеров также не подчиняется правилу Сиджвика: эти соединения электронодефицитны подобно боранам. Иными словами, валентных электронов в них не хватает для образования двухцентровых двухэлектронных связей. Стабильность таких соединений удается предсказать, подсчитав число *кластерных скелетных электронов*, т.е. электронов, участвующих в образовании связи металл—металл. Оно равно общему числу валентных электронов металла за вычетом числа электронов, задействованных в образовании связи металл—лиганд, и заряда кластерной частицы. Например, для кластера Re_3Cl_9 число кластерных скелетных электронов равно $7 \cdot 3 - 9 = 12$, что соответствует трем четырехкратным связям металл—металл; для кластера Mo_6Cl_{12}: $6 \cdot 6 - 12 = 24$, т.е. в октаэдре $[Mo_6]$, имеющем 12 ребер, реализуется 12 одинарных связей Mo—Mo. Уменьшение числа кластерных скелетных электронов приводит к ослаблению связей между атомами металла и, в конечном счете, делает образование кластерной частицы неблагоприятным. Часто кластерные частицы без изменения переходят из одного соединения в другое, в иных случаях изменяется лишь их заряд. Конкретные типы кластерных соединений* будут обсуждаться в главах, посвященных химии элементов.

* *Губин С. П.* Химия кластеров. — М.: Наука, 1987; *Corbett J.D.* // Inorg. Chem. — 2000. — V. 39. — P. 5178.

Франк Альберт Коттон (род. 1930)

Американский химик, активно работающий в области химии кластерных соединений. Впервые объяснил образование четверной связи металл — металл на примере соединений рения, ввел понятие о δ-связи, возникающей при перекрывании параллельно расположенных лепестков *d*-орбиталей. Автор нескольких научных монографий, а также широко известного учебника «Advanced Inorganic Chemistry», выдержавшего шесть переизданий. Отечественному читателю хорошо известен перевод второго издания этой книги, выпущенный в 1969 г.

битали благодаря гораздо большей диффузности взаимодействуют с орбиталями лигандов, даже если они находятся на расстоянии примерно равном сумме ковалентных радиусов. Поэтому в соединениях тяжелых переходных элементов (4*d*, 5*d*) связи металл—лиганд прочнее, а ковалентность выше, чем в случае 3*d*-элементов. По этой же причине оказываются устойчивыми и соединения со связью металл — металл — *кластеры.*

Степени окисления. *d*-Элементы в соединениях проявляют несколько степеней окисления — от низких, представленных преимущественно нейтральными или катионными формами (Mn^{2+}, $Mo(CO)_6$), до высоких, существующих в форме анионов (MnO_4^{2-}, ReO_4^-). Наибольшее разнообразие степеней окисления характерно для металлов середины каждого *d*-ряда (рис. 1.11), а также для некоторых элементов-актиноидов (урана, нептуния, плутония, америция). По мере заполнения 3*d*-подуровня электронами его устойчивость возрастает, поэтому металлы 3*d*-ряда, начиная с никеля, легко отдают лишь внешние *s*-электроны, т.е. проявляют степень окисления +2. Наивысшая степень окисления (+8) известна для платиновых металлов 8-й группы — рутения и осмия. В противоположность *p*-элементам устойчивость высших степеней окисления вниз по группе возрастает, что связано с увеличением размера *d*-орбиталей и сопутствующим усилением ковалентности. Таким образом, соединения 3*d*-металлов в низких степенях окисления преимущественно ионные, в высоких

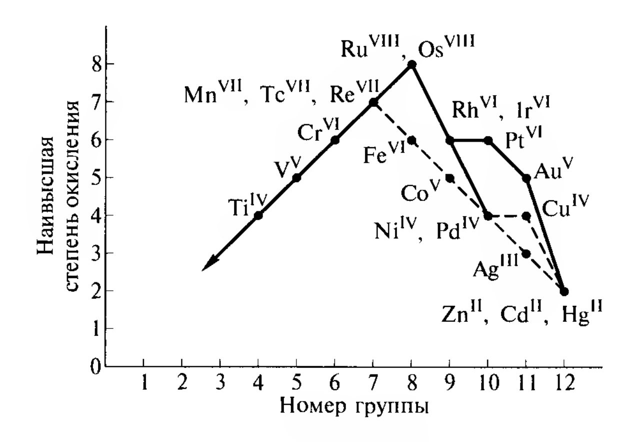


Рис. 1.11. Наивысшие известные степени окисления переходных элементов

Таблица 1.1

Стандартные электродные потенциалы некоторых *d*-элементов в высоких степенях окисления

Процесс	$E°$, В (pH 0)	Процесс	$E°$, В (pH 14)	Процесс	$E°$, В (pH 14)
MnO_4^-/MnO_2	1,68	CrO_4^{2-}/Cr	–0,80	FeO_4^{2-}/Fe^{2+}	1,84
TcO_4^-/TcO_2	0,74	MoO_4^{2-}/Mo	–0,91	RuO_4^{2-}/Ru^{2+}	1,56
ReO_4^-/ReO_2	0,51	WO_4^{2-}/W	–1,07	OsO_4^{2-}/Os^{2+}	0,99

степенях окисления — ковалентные. Например, из высших оксидов элементов 8-й группы известны лишь RuO_4 и OsO_4, марганцевый ангидрид Mn_2O_7 разлагается при температуре 55 °С со взрывом, в то время как оксиды Tc_2O_7 и Re_2O_7 плавятся без разложения выше 200 °С. При движении вниз по группе окислительные свойства соединений в высоких степенях окисления ослабевают (табл. 1.1).

Так, перманганат-ион MnO_4^- проявляет ярко выраженные окислительные свойства, в то время как для восстановления перрената ReO_4^- необходим сильный восстановитель. Для химии 4*d*- и 5*d*-элементов характерны высокие степени окисления. Если в соединениях марганца степень окисления +2 преобладает, то для его тяжелых аналогов — технеция и рения — в этой степени окисления известно всего несколько простых соединений. Некоторые из соединений тяжелых переходных элементов (RuO_4, WCl_6, OsF_7) вообще не имеют аналогов среди 3*d*-металлов.

Необходимо помнить, что степень окисления представляет условный заряд, который, как правило, значительно отличается от реального. Чем меньше размер катиона и чем выше заряд, тем менее вероятно его существование в водном растворе.

Низкие степени окисления переходных металлов устойчивы в соединениях с π-акцепторами: карбонилом, цианидом, олефинами, фосфинами. Примерами могут служить комплексы родия(I) с олефинами ($Rh_2(C_2H_4)_4Cl_2$), цианидный комплекс никеля в нулевой степени окисления $Na_4[Ni(CN)_4]$, многочисленные карбонилы металлов, карбонильный комплекс железа в степени окисления –2 $[Fe(CO)_4]^{2-}$. В водных растворах комплексы переходных металлов в низких степенях окисления более устойчивы в кислой среде. Так, марганец(II) в нейтральных и кислых растворах не взаимодействует с кислородом воздуха, в то время как в присутствии щелочи быстро окисляется. Так же ведут себя и многие другие переходные элементы.

Высокие степени окисления устойчивы в соединениях с наиболее электроотрицательными элементами: фтором (RhF_6, K_3NiF_6, Cs_2CuF_6), кислородом (K_2FeO_4, OsO_4) — сильными акцепторами электронов. Многие соединения металлов в высоких степенях окисления получены в форме фторидов. Их окислительные свойства наиболее сильно проявляются в кислой среде*, поэтому синтез проводят в присутствии щелочных реагентов. Например, окисление хрома(III) до хромата(VI) под действием брома, пероксида водорода или

* Неустойчивость высоких степеней окисления в кислой среде описана в работе: *Elder S. M., Lucier G. M., Hollander F. J., Bartlett N.* // J. Amer. Chem. Soc. — 1997. — V. 119. — P. 1020.

гипохлорита легко протекает в щелочной среде, но сильно затруднено в кислотной.

Стабилизировать элемент в неустойчивой степени окисления — значит понизить его окислительную или восстановительную активность. Это можно сделать, изменив его электродный потенциал, например если перевести данный элемент в труднорастворимое соединение или комплекс. Чем ниже произведение растворимости осадка или чем выше константа устойчивости комплекса, тем больше шансов на успех. Известно множество примеров подобных превращений. Марганец(III) неустойчив в водных растворах в форме акваионов, однако малорастворимый оксогидроксид MnOOH (минерал манганит) и оксалатный комплекс $K_3[Mn(C_2O_4)_3]$ устойчивы в водной среде. Многие неустойчивые степени окисления удается стабилизировать в виде кислородных соединений* (K_3FeO_2, $BaFeO_3$, K_3FeO_4), фторидных комплексов, гетерополисоединений, периодатов ($Na_4K[Cu(HIO_6)_2] \cdot 12H_2O$).

Магнитные свойства. Наличие электронов определяет магнитные свойства атомов и ионов. Электрон обладает как собственным (*спиновым*) магнитным моментом, обусловленным его вращением вокруг своей оси, так и *орбитальным* магнитным моментом, вызванным движением электрона вокруг ядра. В большинстве соединений 3*d*-переходных элементов в суммарный магнитный момент, выраженный в магнетонах Бора (м. Б.), основной вклад вносит спиновая составляющая, которую рассчитывают по формуле

$$\mu = \sqrt{n(n+2)},$$

где n — число неспаренных электронов.

Атомы и ионы, содержащие неспаренные электроны, называют *парамагнитными*. Парамагнитные частицы втягиваются в приложенное магнитное поле. Если спиновый магнитный момент частицы равен нулю, она *диамагнитна*, т.е. обладает лишь орбитальным магнитным моментом. Диамагнетики не содержат неспаренных электронов, а при попадании во внешнее магнитное поле выталкиваются из него.

Вещества по магнитным свойствам делят на несколько классов. Помимо парамагнетиков (алюминий, натрий, хлорид меди(II)) и диамагнетиков (хлорид натрия, аргон) известны ферро- и антиферромагнетики. Ферромагнитными и антиферромагнитными свойствами обладают не дискретные атомы, а фазы. Если отдельные атомы переходных элементов, образующие вещество, содержат неспаренные электроны, т.е. обладают парамагнетизмом, то, находясь на близком расстоянии, они взаимодействуют друг с другом, образуя домены.

Если магнитные моменты доменов сонаправлены, вещество становится *ферромагнетиком* (рис. 1.12, *а*). Ферромагнетизмом обладают железо, кобальт, никель, а также редкоземельные элементы: от европия до тулия. Для тяжелых *d*-металлов ферромагнитные свойства не характерны, так как 4*d*-, 5*d*-орбитали сильнее взаимодействуют друг с другом, образуя ковалентные связи. К числу ферромагнетиков принадлежат низшие оксиды 3*d*-переходных элементов. Наиболее сильные постоянные магниты были сделаны из сплава Nd_2Fe_4B**. При нагревании ферромагнетика за счет усиления тепловых колебаний атомов при определенной температуре доменная структура разрушается, и ферромагнетик становится парамагнетиком. Эта температура называется *температурой Кюри*; для железа она составляет 769 °С, для никеля — 358 °С.

---

* *Bernhardt F., Hoppe R.* // Z. Anorg. Allg. Chem. — 1993. — Bd. 619. — S. 969.

** *Boebinger G., Passner A., Bevk J.* // Scientific American. — 1995. — V. 274. — P. 59.

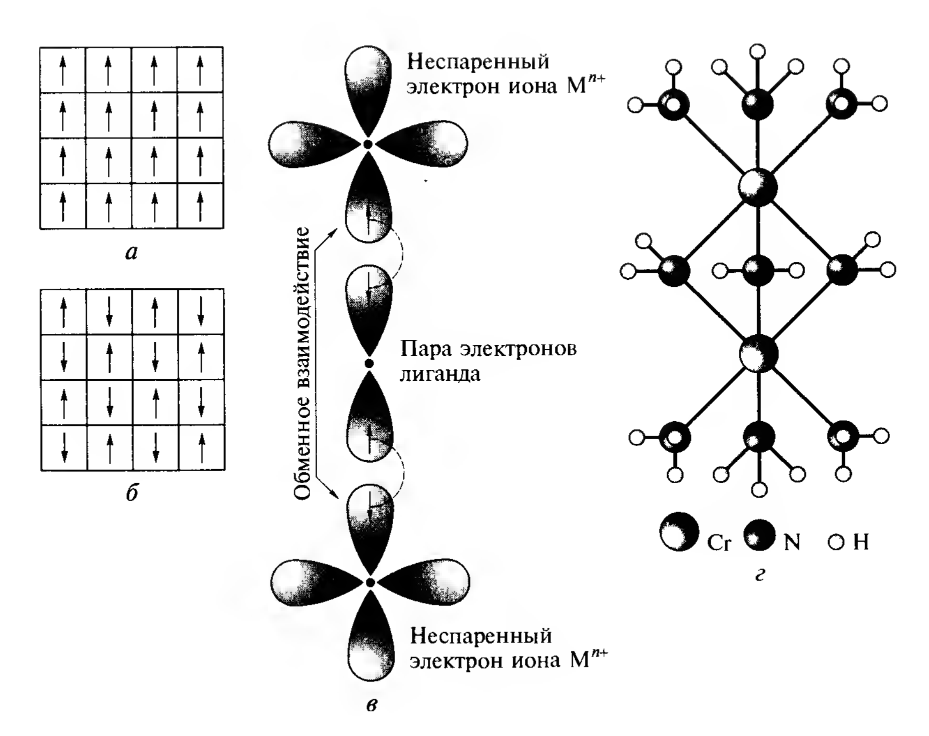


Рис. 1.12. Магнитные свойства соединений: направленность магнитных доменов в ферромагнетике (*а*) и антиферромагнетике (*б*); антиферромагнитное взаимодействие двух неспаренных электронов атомов металла посредством заполненных орбиталей лиганда (*в*); строение антиферромагнетика $[Cr_2(\mu\text{-}NH_2)_3(NH_3)_6]^{3+}$ (*г*)

Антиферромагнитные свойства объясняются противоположной ориентацией доменов (рис. 1.12, *б*). Она становится возможной при взаимодействии атомов металла, содержащих неспаренные электроны, не напрямую, а опосредованно — через диамагнитную частицу (рис. 1.12, *в*), например ион кислорода или группу CN^-. Антиферромагнитными свойствами обладают некоторые оксиды металлов, соли, комплексные соединения. Примером может служить комплекс $[Cr_2(\mu\text{-}NH_2)_3(NH_3)_6]I_3$ (рис. 1.12, *г*), состоящий из биядерных молекул, соединенных амидными мостиками. Атомы хрома расположены на расстоянии 0,265 нм, что не позволяет их *d*-орбиталям перекрываться непосредственно (иначе соединение было бы диамагнитно), но делает возможным их опосредованное взаимодействие через заполненные орбитали лиганда. С ростом температуры при *температуре Нееля* антиферромагнетик превращается в парамагнетик. Для описанного комплекса температура Нееля равна 23 °С*.

Простые вещества. *d*-Орбитали принимают активное участие и в формировании химической связи в простых веществах. Металлическая связь в переходных металлах включает зону перекрывания *d*-орбиталей разных атомов. Вклад *d*-орбиталей в образование связи коррелирует с энтальпиями атомизации** металлов и температурами их плавления. Наиболее эффективно перекрывание частично заполненных *d*-орбиталей, поэтому самые тугоплавкие металлы рас-

---

* *Lueken H., Schilder H., Jacobs H., Zachwieja V.* // Z. Anorg. Allg. Chem. — 1995. — Bd. 621. — S. 959.

** *Энтальпия атомизации* — это энергия процесса образования газообразных атомов из кристалла. Энтальпия атомизации примерно равна сумме теплот плавления и испарения.

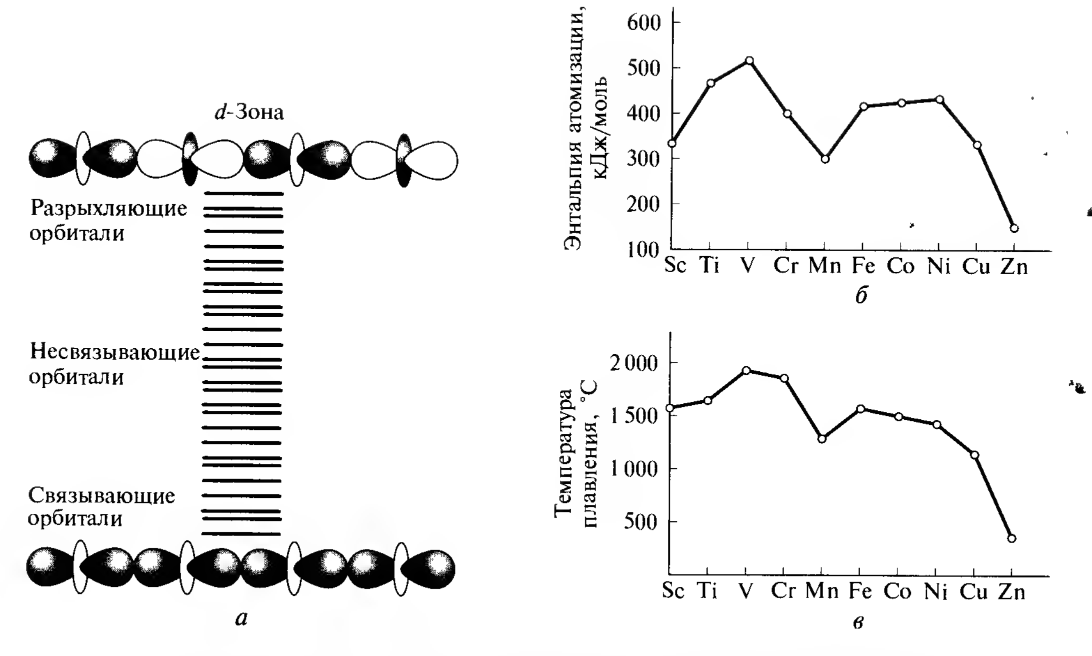


Рис. 1.13. Перекрывание *d*-орбиталей с образованием энергетической зоны (*а*); энтальпии атомизации (*б*) и температуры плавления (*в*) 3*d*-металлов

положены в середине ряда (рис. 1.13). Наполовину заселенный *d*-подуровень обладает повышенной устойчивостью, с этим связано понижение энтальпии атомизации и температуры плавления марганца по сравнению с соседними по ряду элементами.

Большее перекрывание 4*d*- и 5*d*-орбиталей по сравнению с 3*d*-орбиталями приводит к возрастанию энтальпий атомизации и температур плавления при движении вниз по группе. Поэтому наиболее тугоплавкие металлы расположены в середине второго и третьего переходных рядов. Такие же тенденции отмечаются и для бинарных соединений — боридов, карбидов.

Механические свойства металлов, главным образом *твердость* — способность материала сопротивляться пластической деформации, также возрастают к середине каждого ряда. В качестве характеристики механических свойств нами использован модуль упругости (модуль Юнга).

Восстановительная активность металлов ослабевает с возрастанием порядкового номера как по ряду, так и по группе, что объясняется ростом энергии ионизации. Таким образом, наиболее активные металлы расположены в начале 3*d*-ряда, а наименее активные — в конце 5*d*-ряда. Примером может служить взаимодействие *d*-металлов с кислотами. Из 3*d*-металлов положительный стандартный электродный потенциал $E°(M^{n+}/M^0)$ имеет лишь медь, в то время как практически все элементы второго и третьего переходных рядов, за исключением кадмия, оказываются инертными по отношению к разбавленным кислотам и щелочам, растворяясь лишь в присутствии окислителя (HNO_3, $NOCl$, KO_2, $KOH + KClO_3$) или в смеси окислителя и комплексообразователя ($HNO_3 + HF$, $O_2 + KCN$).

Сплавы. Твердые растворы и интерметаллиды. *Сплавы* представляют собой твердые растворы на основе металлов, содержащие два, а зачастую и большее число компонентов, преимущественно металлов или неметаллов (углерод, кремний). Атомы металлов способны реагировать между собой, образуя химические соединения — *интерметаллиды.* Они также входят в состав многих сплавов.

Твердые растворы подразделяют на три основных типа: замещения, внедрения и вычитания.

В *твердых растворах замещения* атомы легирующей добавки замещают атомы основного вещества-матрицы, образуя общую кристаллическую решетку. Вводимые добавки изменяют свойства сплавов (прочность, вязкость, пластичность, износостойкость). Это широко используется при создании конструкционных материалов. Образование твердых растворов замещения сопровождается выигрышем в конфигурационной энтропии и поэтому термодинамически благоприятно. Исключения могут представлять случаи очень сильных различий в размерах атомов компонентов — при этом введение в матрицу посторонних атомов потребует сильного ее искажения. Пороговое значение разницы в атомных радиусах компонентов твердого раствора замещения оценивается в 15 %. Образование непрерывных твердых растворов замещения между компонентами сплава возможно, если металлы имеют одинаковое кристаллическое строение с близкими параметрами кристаллической решетки и одинаковый тип химической связи (Mo—W, Ag—Au), а интерметаллиды помимо этого и одинаковый стехиометрический состав (FeCr—FeV, $AuCu_3$—$PtCu_3$).

В *твердых растворах внедрения* атомы растворенного вещества встраиваются в междоузлия кристаллической решетки матрицы. В этой роли чаще выступают атомы неметаллов (O, C, B, N, H, S), которые внедряются в тетраэдрические и октаэдрические пустоты кристаллических решеток металлов. Особенно часто это встречается в системах с переходными металлами.

Твердые растворы вычитания образуются при отсутствии (дефиците) части атомов одного и иногда обоих компонентов. Такими примерами могут служить вюстит $Fe_{1-x}O$ с дефицитом атомов железа и монооксид титана TiO, у которого в катионной и анионной подрешетках отсутствуют до 15 % атомов Ti и O. Твердые растворы вычитания наблюдаются в упорядоченных растворах нестехиометрического состава. Например, избыточные атомы алюминия в твердом растворе вычитания на основе соединения CoAl (структурный тип CsCl) занимают позиции в подрешетке алюминия, оставляя вакантные позиции в подрешетке кобальта, т.е. состав соединения $Co_{1-x}Al$.

В настоящее время известно более 20 тыс. интерметаллидов постоянного и переменного состава. Они образуются, если атомы разных компонентов сплава взаимодействуют между собой сильнее, чем атомы одного вида. Межатомные взаимодействия особенно сильно проявляются при понижении температуры. При этом часто происходит распад высокотемпературных твердых растворов из-за их термодинамической неустойчивости с выделением новых фаз. В интерметаллидах наиболее часто встречаются два типа химических связей: металлическая и ковалентная. Зачастую между ними сложно провести границу. Для определения характера связей изучают распределение электронной плотности между партнерами (рентгеновская дифракция), локализованное или нелокализованное распределение электронов в кристаллах (рентгеноспектральный метод), физические и механические свойства (магнетизм, электропроводность, спайность, прочность и др.), термодинамические характеристики (теплоты образования, энергии деформации и др.). Один из важных признаков стабильности интерметаллидов заключается в максимальном упорядочении расположения атомов. В формировании интерметаллидов, образованных

атомами близкими по размерам и электронному строению (фазы Юм-Розери), главную роль играет соотношение между числом валентных электронов и числом атомов в решетке (так называемая электронная концентрация). В случае соединений двух металлов с сильно различающимися радиусами важнейшую роль начинает играть принцип максимального заполнения атомами пространства. Примером этого служат фазы Лавеса.

Во многих бинарных системах непереходных и переходных металлов образуются интерметаллиды эквиатомного состава AB со структурой типа CsCl. Их

Фазы Юм-Розери

Соединения с металлической связью, называемые *электронными фазами*, или *фазами Юм-Розери*, отличаются простыми и более совершенными типами кристаллической решетки с высокими координационными числами (8, 12, 16) по сравнению с исходными металлами. Часто они образуются между металлами, атомные радиусы которых отличаются не более чем на 15 %. Их формулы, например AlCo, Ag_3Al, $LaNi_5$, не соответствуют обычным представлениям о валентности. Устойчивость фаз Юм-Розери определяется *электронной концентрацией*, т.е. отношением числа валентных электронов к числу атомов в решетке. Например, рассмотрим систему Cu—Zn. Каждый атом меди имеет один валентный электрон, у атома цинка их два. При растворении цинка в меди электронная концентрация повышается, и до значения концентрации 1,4 устойчив первичный твердый раствор — так называемая α-фаза латуни. В интервале электронной концентрации 1,4—1,5 устойчива β-фаза CuZn, а в интервале 1,5—1,62 — γ-фаза Cu_5Zn_8 со сложной кубической структурой, содержащей 52 атома в элементарной ячейке (рис. 1.14). В этих структурных типах кристаллизуются фазы в многочисленных двойных системах на основе Ag, Cu, Au, Fe, Co, Ni, Pt и др. Состав указанных фаз Юм-Розери нередко находится вне области существования равновесной фазы на диаграмме состояния системы, и для их свойств не выявлены какие-либо аномалии. Таким образом, смысл критических значений электронной концентрации заключается в определении области, вблизи которой устойчива фаза соответствующего структурного типа.

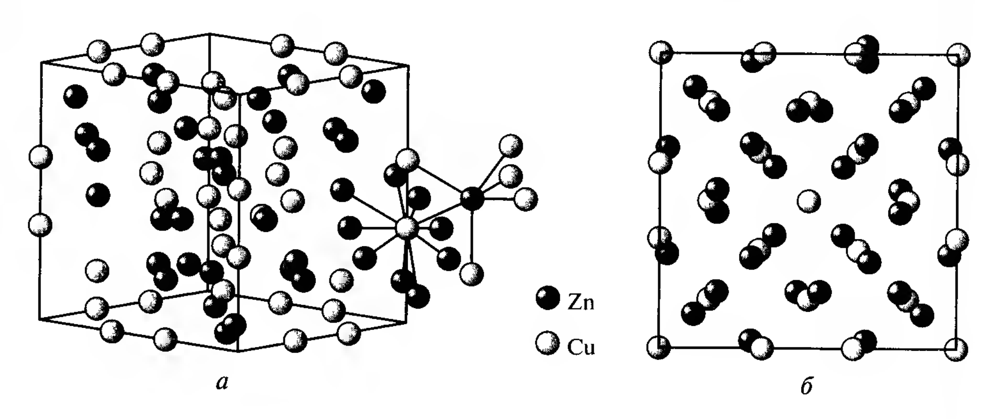


Рис. 1.14. Строение γ-фазы латуни Cu_5Zn_8 — фазы Юм-Розери:
а — общий вид кристаллической решетки; *б* — проекция на плоскость

образование характерно для электроположительных металлов 2—6-й групп с более электроотрицательными элементами, расположенными правее 6-й группы: TiFe, BeCo, ScNi, BaZn, VTc, TiRu, MgRh. Известно более 200 таких соединений. К ним также относятся никелид титана TiNi и кадмид золота AuCd — материалы с переходами мартенситного типа, обладающие свойствами памяти формы.

Каждому составу и типу структур интерметаллидов присущи индивидуальные физические, механические, химические, термические, электрические,

Фазы Лавеса

Интерметаллиды состава AB_2, в которых атомы разных металлов образуют плотную упаковку, получили название *фаз Лавеса* (рис. 1.15). Сейчас их известно более 300, и почти во всех одним из компонентов выступает переходный металл.

Для обеспечения плотной упаковки необходимо достаточно большое различие атомных радиусов двух металлов (r_A, r_B). Для этих фаз выведен геометрический критерий устойчивости:

$$\frac{r_A}{r_B} = \sqrt{\frac{3}{2}} \approx 1,225.$$

В реальных соединениях отношения радиусов изменяются в интервале от 1,05 до 1,68.

Особенность строения фаз Лавеса заключается в группировании меньших по размеру атомов (Cu в $MgCu_2$, Ni в $CuNi_2$, Zn в $MgZn_2$) в сочлененные друг с другом тетраэдры [Cu_4], [Ni_4] и [Zn_4]. Отличие структурных типов фаз Лавеса друг от друга состоит в способах сочленения этих тетраэдров. При этом создается весьма плотная упаковка: атомы Mg имеют координационное число 16, превышающее максимальную плотность упаковки одинаковых шаров (координационное число 12). Координационные числа меньших по размеру атомов в фазах Лавеса равны 12. Большинство фаз Лавеса не имеют широких областей твердых растворов. Устойчивость фаз Лавеса с участием переходных металлов возрастает при передаче электрона от второго компонента в частично заполненную оболочку *d*-металла. Такой электронный переход вносит ионный вклад в металлическую связь и сопровождается увеличением теплоты образования соединений. Фактор электронной концентрации на образование фаз Лавеса большого влияния не оказывает.

Рис. 1.15. Строение интерметаллида $MgZn_2$ — фазы Лавеса

магнитные и другие свойства. Поэтому такие материалы очень важны и интересны в практическом и научном плане и интенсивно исследуются.

Кислородные соединения. Нестехиометрия. Низшие оксиды многих переходных элементов по свойствам (электропроводность, металлический блеск) напоминают металлы, что объясняется перекрыванием частично заполненных *d*-орбиталей. Широко известен пример магнитного железняка Fe_3O_4, большие запасы которого, расположенные вблизи поверхности земли недалеко от Курска, создают магнитное поле, нарушающее работу навигационных систем самолетов. Это соединение, как и металлическое железо, ферромагнитно и обладает заметной проводимостью. Механизм проводимости включает эстафетную передачу электрона от иона Fe^{2+} к Fe^{3+} за счет перекрывания *d*-орбиталей.

Монооксиды 3*d*-переходных металлов от титана до никеля в степени окисления +2 имеют структуру NaCl (рис. 1.16, *а*). Многие из них представляют собой нестехиометрические соединения. Например, приготовленный обычным способом оксид железа(II) имеет состав $Fe_{0,95}O$, т. е. содержит недостаток атомов железа по сравнению со стехиометрией МО. Недостаток положительно заряженных ионов компенсируется окислением части атомов железа(II) в структуре до Fe^{3+}; таким образом, при наличии вакансий в катионной подрешетке сохраняется электронейтральность. Типы дефектов, возникающих в кристаллических структурах, описаны в первом томе учебника. Схематически они изображены на рис. 1.17.

Большинство диоксидов переходных металлов кристаллизуются в тетрагональной структуре рутила TiO_2 (рис. 1.16, *б*), в кристаллической решетке которого атом металла находится в тетрагонально искаженном октаэдре из атомов кислорода.

Для переходных металлов известно лишь небольшое число триоксидов. Структура оксида ReO_3 состоит из связанных общими вершинами октаэдров $[ReO_6]$ (рис. 1.18). Атомы рения образуют кубическую примитивную ячейку. Близкую структуру имеет триоксид вольфрама. Если нагреть порошок триоксида вольфрама в парах натрия, то часть атомов натрия войдет в кристаллическую струк-

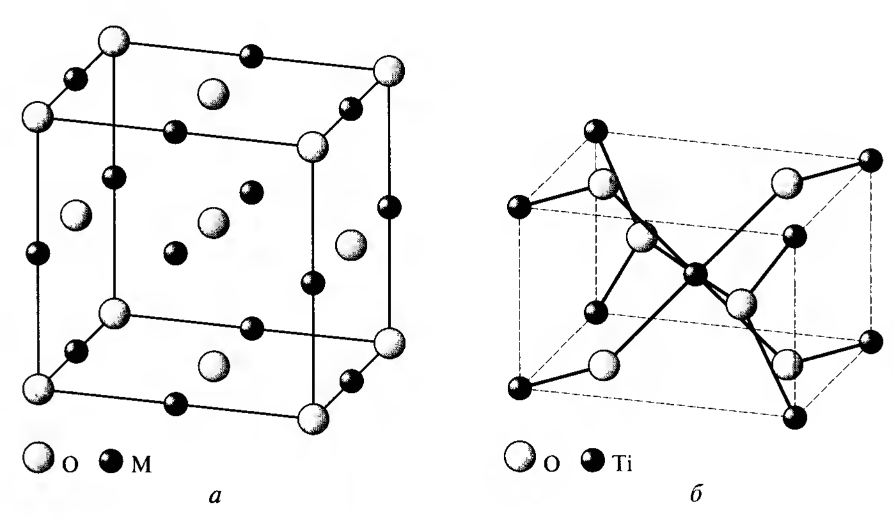


Рис. 1.16. Структура хлорида натрия (галита) (*а*) и рутила (*б*)

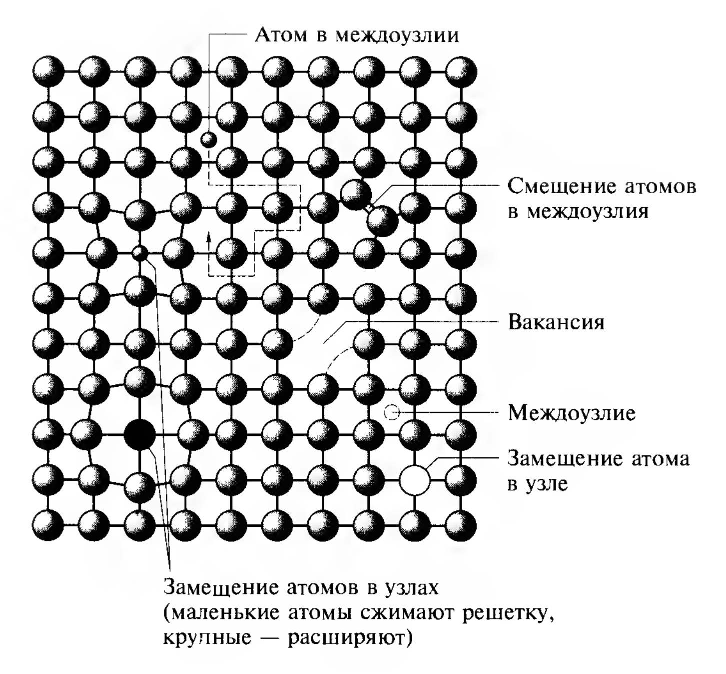


Рис. 1.17. Типы дефектов в кристаллах

туру, разместившись в центрах некоторых примитивных ячеек, образованных атомами вольфрама. Произойдет перераспределение зарядов — часть атомов вольфрама восстановится до +5, натрия окислится до +1. За счет частичного восстановления вольфрама полученная оксидная фаза (вольфрамовая бронза) Na_xWO_3 (x = 0,3 – 0,9) приобретает характерный цвет (синий, красный, золотистый), металлический блеск и проводимость. Сходные по свойствам оксидные фазы известны и для других элементов (молибденовые, ванадиевые, ниобиевые, титановые бронзы).

К важным структурным типам кислородных соединений переходных элементов относятся перовскит и шпинель. Структурный тип *перовскита* ABX_3

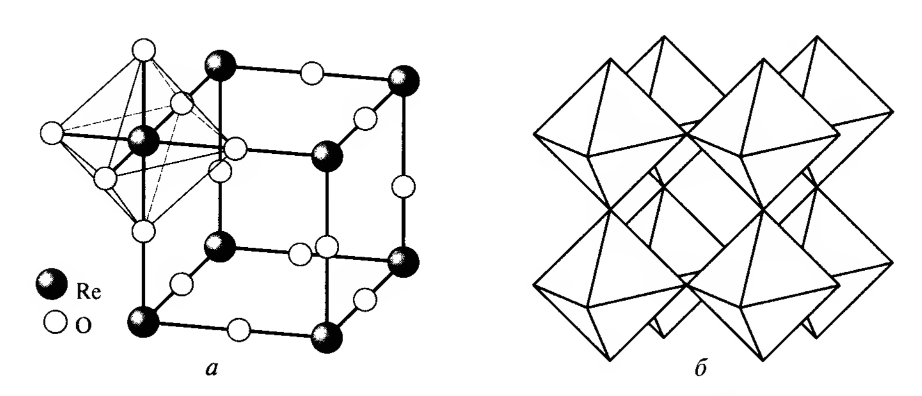


Рис. 1.18. Структура ReO_3 в виде атомов (*а*) и в форме полиэдров (*б*)

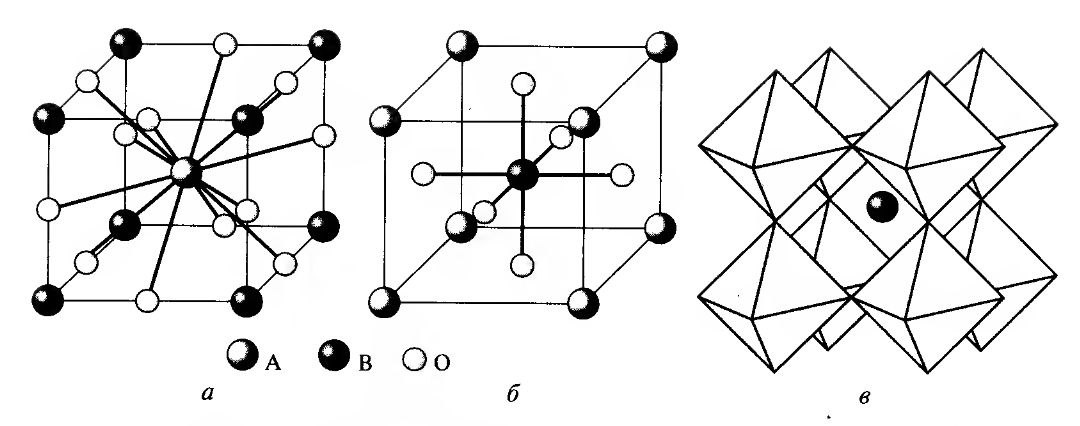


Рис. 1.19. Структура перовскита ABO_3 в виде атомов с атомом A (*а*), атомом B (*б*) в центре ячейки и в форме полиэдров (*в*)

(X = O, F, S), названный так по природному минералу $CaTiO_3$, открытому русским минералогом Л. А. Перовским, представляет собой трехслойную плотнейшую шаровую упаковку из атомов X и A, в октаэдрических пустотах которой расположены атомы B (рис. 1.19).

В структуре перовскита кристаллизуются разные соединения, в которых суммарный заряд атомов A и B равен +6, и атомы A и B существенно различаются по размеру. Сейчас известно несколько сотен соединений со структурой перовскита.

Предполагая, что в структуре идеального перовскита атомы A и B соприкасаются, параметр элементарной ячейки (*а*) можно выразить двумя способами (рис. 1.20):

$$1)\quad a = 2(r_B + r_O),$$

$$2)\quad a = \sqrt{2}(r_A + r_O),$$

где r_A, r_B, r_O — радиусы соответствующих ионов по Шеннону—Прюитту.

В реальной структуре из-за слишком малых или слишком больших размеров ионов плотность упаковки нарушается, и параметры *а*, рассчитанные по этим двум уравнениям, несколько различаются. Поправка, равная отношению этих параметров, носит название *фактора толерантности* (*t*):

$$t = \frac{(r_A + r_O)}{\sqrt{2}(r_B + r_O)}.$$

В идеальном перовските $t = 1$; в титанате стронция $SrTiO_3$ ($r(Sr^{2+}) = 0{,}158$ нм, $r(Ti^{4+}) = 0{,}745$ нм, $r(O^{2-}) = 0{,}126$ нм) $t = 1{,}002$. Зная фактор толерантности, можно предсказать, будет ли соединение состава ABO_3 иметь структуру перовскита; это возможно при $0{,}85 < t < 1{,}06$.

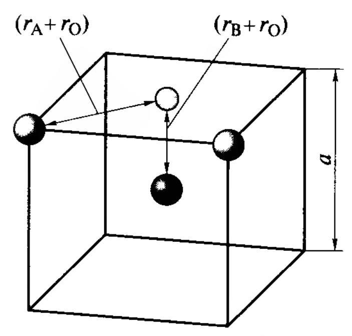


Рис. 1.20. Соотношение ионных радиусов в структуре перовскита

При высокой температуре атомы B способны смещаться из центра элементарной ячейки, вы-

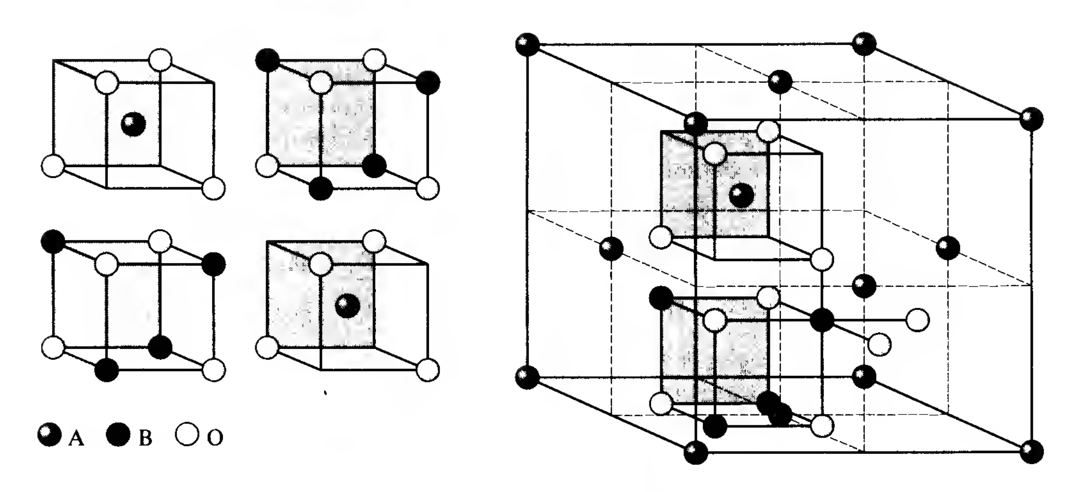


Рис. 1.21. Структура шпинели

зывая разделение электрических зарядов и возникновение диполя — *сегнетоэлектрический эффект.* Такие соединения называют сегнетоэлектриками.

Ряд веществ со структурой перовскита, например титанат бария $BaTiO_3$, обладают *пьезоэлектрическим эффектом*, заключающимся в том, что смещение атома B, происходящее в результате механического воздействия, вызывает появление электрического поля. Пьезоэлектрики находят широкое применение в качестве преобразователей механической энергии в электрическую, например в микрофонах, зажигалках.

Шпинелями называют сложные оксиды состава AB_2O_4, в которых атомы металлов занимают пустоты в трехслойной плотнейшей шаровой упаковке, образованной атомами кислорода. Этот структурный тип получил название от минерала благородная шпинель $MgAl_2O_4$.

Атомы A в шпинелях представляют собой двухзарядные катионы радиусом 0,08—0,11 нм, например Mg^{2+}, Cr^{2+}, Mn^{2+}, Fe^{2+}, Co^{2+}, Ni^{2+}, Cu^{2+}, Zn^{2+}, Cd^{2+}, Sn^{2+}. Обычно они занимают одну восьмую часть всех тетраэдрических пустот в анионной подрешетке. Октаэдрические пустоты в структуре шпинели наполовину заселены атомами B — трехзарядными катионами радиусом 0,075—0,09 нм (Ti^{3+}, V^{3+}, Cr^{3+}, Mn^{3+}, Fe^{3+}, Co^{3+}, Ni^{3+}, Rh^{3+}, Al^{3+}, Ga^{3+}, In^{3+}). Более наглядно структуру шпинели можно представить в виде кубической объемно-центрированной ячейки из атомов A, внутри которой находятся кубы $[B_4O_4]$ и тетраэдры $[AO_4]$ (рис. 1.21).

В некоторых шпинелях наблюдается инверсия — половина атомов B размещается в тетраэдрических пустотах, а атомы A вместе с другой половиной атомов B — в октаэдрических. Такие шпинели $B(A, B)O_4$ называют *обращенными.* К их числу принадлежит магнитный железняк $Fe^{III}(Fe^{II}, Fe^{III})O_4$.

Химия водных растворов. В водных растворах ионы переходных металлов присутствуют в виде сложной смеси катионных форм, в состав которой зачастую входят и полиоксогидроксокатионы, сходные с описанными во втором томе учебника для алюминия, свинца и висмута.

Процессы, протекающие при гидролизе акваиона металла, можно условно разделить на три типа:

1) собственно *гидролиз*, т. е. депротонирование части молекул воды в координационной сфере металла (превращение их в гидроксогруппы);

2) *полимеризация*, приводящая к образованию гидроксильных мостиков;

3) *поликонденсация*, связанная с образованием оксогрупп (мостиковых или терминальных) за счет отщепления молекул воды:

$$[M(H_2O)_6]^{n+} \xrightleftharpoons[-H_3O^+]{+H_2O} [M(OH)(H_2O)_5]^{(n-1)+} \xrightleftharpoons[-H_3O^+]{+H_2O} [M(OH)_2(H_2O)_4]^{(n-2)+}$$

$$2[M(OH)_2(H_2O)_4]^{(n-2)+} \xrightleftharpoons[-4H_2O]{+2H_3O^+} [(H_2O)_4M(\mu\text{-}OH)_2M(H_2O)_4]^{(2n-2)+} \xrightleftharpoons[-2H_3O^+]{+2H_2O}$$

$$\xrightleftharpoons[-2H_3O^+]{+2H_2O} [(H_2O)_4M(\mu\text{-}O)_2M(H_2O)_4]^{(2n-4)+}$$

Конечным продуктом гидролиза является гидроксид или оксогидроксид. Степень гидролиза возрастает с увеличением заряда катиона и уменьшением его радиуса, что легко заметить, сравнивая pH осаждения разных гидроксидов. Например, гидроксид $Cd(OH)_2$ количественно осаждается при pH 11, $Mn(OH)_2$ — при pH 8—9, $Fe(OH)_2$ — при pH 7, $Cu(OH)_2$ и $Zn(OH)_2$ — при pH 6, $Fe(OH)_3$ — при pH 3. Трехзарядные гексааквакомплексы 3*d*-металлов $[M(H_2O)_6]^{3+}$ существуют в водных растворах лишь в сильнокислой среде. В растворах солей трехвалентного железа, приготовленных растворением в воде без предварительного подкисления, присутствует сложная смесь гидратированных катионов: $[Fe(H_2O)_6]^{3+}$, $[Fe(H_2O)_5(OH)]^{2+}$, $[Fe(H_2O)_4(OH)_2]^{+}$, $[Fe_2(H_2O)_8(OH)_2]^{4+}$, $[Fe_3(OH)_5(H_2O)_9]^{4+}$, $[Fe_3O(H_2O)_8(OH)_4]^{3+}$ и другие, а также коллоидный раствор гидроксида железа. Более устойчивыми к гидролизу оказываются катионы лантаноидов, имеющие гораздо бо́льший размер. Из четырехзарядных катионов в растворе существует лишь ион тория $[Th(H_2O)_9]^{4+}$. Практически все гидроксиды *d*-элементов в той или иной степени амфотерны, т. е. растворяются в избытке щелочи с образованием гидроксокомплексов. Гидроксиды двух- и трехвалентных металлов 3*d*-ряда в крепких щелочных растворах образуют тетрагидроксокомплексы, в которых координационная сфера металла дополнена до шести двумя молекулами воды ($[Fe(OH)_4(H_2O)_2]^-$), а в концентрированных щелочных растворах — гексагидроксокомплексы ($[Fe(OH)_6]^{3-}$). Для гидроксидов металлов в степени окисления +4 и выше характерны кислотные свойства, и в щелочных растворах они существуют в форме тетраэдрических оксоионов, например VO_4^{3-}, MnO_4^-. Двух- и трехзарядные оксоионы при постепенном подкислении начинают конденсироваться:

$$2CrO_4^{2-} + 2H^+ \rightleftarrows Cr_2O_7^{2-} + H_2O$$

при этом у некоторых металлов (V, Nb, Ta, Mo, W) происходит изменение координационного числа и образование полиоксометаллатов ($[V_{10}O_{28}]^{6-}$, $[Mo_7O_{24}]^{6-}$ и др.).

Со способностью атомов переходных металлов легко изменять координационные числа связано образование целого класса анионных полиоксометаллатов, также называемых изополисоединениями.

Изополисоединения

Процессы гидролиза анионов ванадия, ниобия, тантала, молибдена и вольфрама в высших степенях окисления приводят к образованию конденсированных полиоксометаллатов, т.е. многоядерных анионов, в которых практически отсутствуют гидроксогруппы, а преобладают связи М—О—М или М=О, например $[Mo_7O_{24}]^{6-}$, $[Ta_6O_{19}]^{8-}$ (рис. 1.22). Чтобы подчеркнуть отсутствие в такого рода частицах каких-либо иных атомов кроме кислорода и металла, их называют *изополианионами*, а кислоты и соли, в состав которых они входят, — *изополисоединениями*. Изополианионы имеют правильную геометрическую форму и состоят из октаэдров $[MO_6]$ и тетраэдров $[MO_4]$, соединенных общими вершинами и ребрами, а иногда — даже гранями. Замечено, что ни в одном изополианионе не содержатся октаэдры $[MO_6]$ с более чем двумя концевыми атомами кислорода, т.е. реализуется не более двух связей М=О (*правило Липскомба*). Эти короткие связи, стабилизированные p_π—d_π-связыванием, т.е. взаимодействием заполненных 2*p*-орбиталей кислорода с вакантными *d*-орбиталями металла, всегда направлены к внешней части полианиона, образуя слой концевых атомов кислорода, которые сильно смещены от центра октаэдра за счет p_π—d_π-взаимодействия (рис. 1.23). Эти концевые атомы кислорода из-за p_π—d_π-связывания утрачивают донорные свойства, в том числе способность присоединять протоны. Иными словами, атомы, образующие оксогруппы М=О, препятствуют образованию гидроксокомплексов, т.е. гидролизу изополианиона.

В противоположность этому в случае атомов *p*-элементов отсутствует возможность p_π—d_π-связывания, поэтому их оксосоединения оказываются неус-

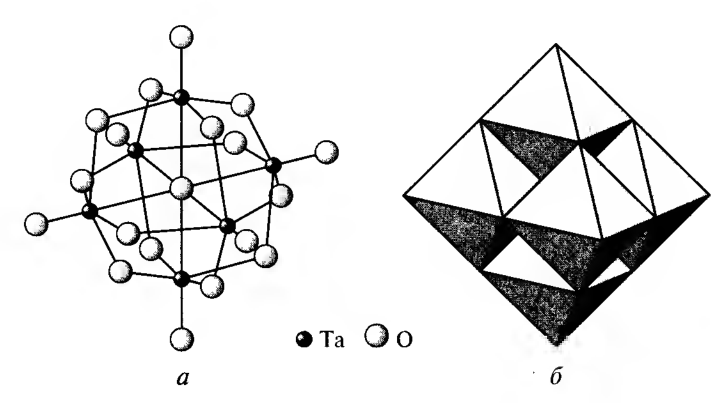


Рис. 1.22. Строение аниона гексатанталата $[Ta_6O_{19}]^{8-}$ в виде атомов (*а*) и в форме полиэдров (*б*)

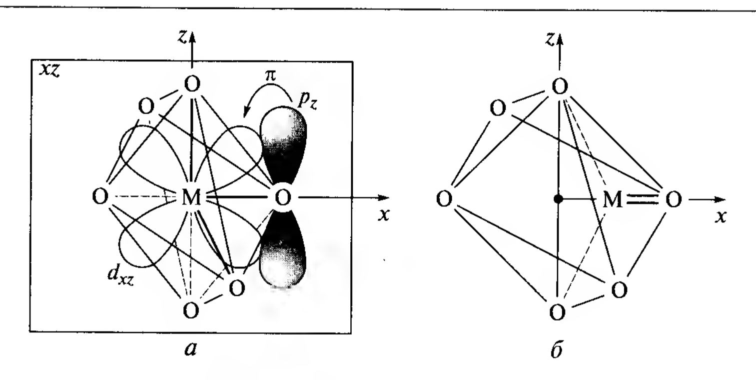


Рис. 1.23. Образование связи M=O в изополианионе:
а — p_π—d_π-взаимодействие; *б* — смещение атома металла из центра октаэдра

тойчивыми к гидролизу, и в водных растворах преобладают гидроксокомплексы, например состава $[Bi_6(OH)_{12}(H_2O)_{12}]^{6+}$, $[Al_{13}O_4(OH)_{24}(H_2O)_{12}]^{7+}$, $[Ge_8(OH)_{35}]^{3-}$.

Для эффективного p_π—d_π-связывания требуется, чтобы атом металла имел вакантные *d*-орбитали, поэтому не удивительно, что подавляющее большинство изополисоединений образовано переходными металлами в высшей степени окисления. Единственное исключение представляет ванадий, для которого описаны изополиоксоанионы и в степени окисления +4. Чтобы обладать способностью образовывать изополисоединения, атом должен иметь радиус, позволяющий ему достигать в водных растворах координационных чисел как 4, так и 6. Типы изополианионов описаны в главах, посвященных химии конкретных элементов*.

* См. также: *Поп М.* Гетерополи- и изополиоксометаллаты. — Новосибирск: Наука, 1990; *Добрынина Н.А.* // Журн. неорган. химии. — 2002. — Т. 47. — № 4. — С. 577.

Жесткие и мягкие кислоты и основания

В 1968 г. Р. Пирсон предложил удобную классификацию катионов и лигандов*. Мягкие кислоты и мягкие основания — это молекулы или ионы, образующие с другими частицами преимущественно ковалентные связи; например, ион Hg^{2+} — мягкая кислота, ион I^- — мягкое основание. Жесткие кислоты (Ca^{2+}) и жесткие основания (F^-) образуют преимущественно ионные связи. Главный постулат теории Пирсона прост: мягкие кислоты тяготеют к мягким основаниям, а жесткие — к жестким. Так, для кальция наиболее устойчив (и наименее растворим) фторид, а для ртути — иодид. Катионы металлов, относящихся к

* *Pearson R. G.* // J. Chem. Educ. — 1968. — V. 45. — P. 643.

Таблица 1.2

Жесткие и мягкие кислоты и основания

Классы соединений	Жесткие	Промежуточные	Мягкие
Кислоты	Na^+, K^+, Ca^{2+}, Mn^{2+}, Al^{3+}, Sc^{3+}, Fe^{3+}, Ti^{4+}, Ln^{3+}, Cr^{3+}, Co^{3+}	Fe^{2+}, Co^{2+}, Ni^{2+}, Cu^{2+}, Zn^{2+}, Pb^{2+}, Sn^{2+}, Sb^{3+}, Rh^{3+}, Ru^{2+}	Hg^{2+}, Hg_2^{2+}, Cu^+, Ag^+, Au^+, Pd^{2+}, Pt^{2+}, Rh^+, Ir^+, Cd^{2+}, Tl^+, Tl^{3+}, Pt^{4+}
Основания	F^-, R_2O, H_2O, ROH, RO^-, RCO_2^-, SO_4^{2-}, NH_3, NR_3, Cl^-	Br^-, py	R_2S, R_3P, CN^-, SCN^-, CO, I^-, R_2S, S^{2-}

Примечание. R — алкильный радикал C_nH_{2n+1}; py — пиридин.

жестким кислотам, образуют комплексы в основном с O-донорными лигандами, в то время как мягкие кислоты — с P-, S-донорными (табл. 1.2).

N-Донорные лиганды занимают промежуточное положение. Жесткость оснований изменяется в том же порядке, что и электроотрицательность:

$$P^{3-} < S^{2-} < N^{3-} < O^{2-} < F^-$$

$$I^- < Br^- < Cl^- < F^-$$

Исходя из постулата Пирсона можно предсказать, что никель(II) будет образовывать более устойчивые аммиакаты, чем железо(III), а комплексы лантаноидов с дикетонами будут прочнее комплексов с аминами. Устойчивость галогенидных комплексов «жестких» металлов в водных растворах возрастает от иода к фтору, а для комплексов, образованных «мягкими» металлами — в противоположном направлении.

В 1980—1990-е гг. Р. Пирсон развил свою теорию, введя понятие об абсолютной жесткости и мягкости*. Он определил абсолютную жесткость (η) как полуразность энергии ионизации (I) и сродства к электрону (A):

$$\eta = \frac{I - A}{2}.$$

Однако количественные характеристики жесткости (η) и мягкости (1/η) пока не получили широкого применения. На основании анализа констант устойчивости комплексов была составлена** количественная шкала жесткости лигандов:

$$S_2O_3^{2-} < CN^- \approx I^- < Br^- \approx SCN^- < NH_3 < py < OH^- \approx$$
$$\approx CO_3^{2-} < HCO_3^- < CH_3COO^- < H_2O < F^-$$

---

* *Pearson R. G.* // Inorg. Chem. — 1988. — V. 27. — P. 734.

** *Martin R. B.* // Inorg. Chim. Acta. — 2002. — V. 339. — P. 27.

1.2. КОМПЛЕКСНЫЕ СОЕДИНЕНИЯ ПЕРЕХОДНЫХ ЭЛЕМЕНТОВ

Важное место в химии переходных элементов занимают *комплексные соединения*, т.е. соединения, в которых атом металла (его называют *комплексообразователем*) координирован одним или несколькими *лигандами* — молекулами или ионами, способными к самостоятельному существованию. Первоначальные сведения о комплексных соединениях приведены в первом томе учебника.

Ниже представлены наиболее распространенные лиганды:

H_2O Вода; NH_3 Аммиак; OH^- Гидроксид; NH_2^- Амид; X^- (X = F, Cl, Br, I) Галогенид

$R-C(=O)O^-$ Карбоксилат

$NR_2-C(=S)S^-$ Диалкилдитиокарбамат

$RC(=O)-CH=C(O^-)R$ β-Дикетонат (R = CH_3 — ацетилацетонат, acac)

$H_2N-CH_2-CH_2-NH_2$ Этилендиамин (en)

$H_2N-CH_2-CH_2-NH-CH_2-CH_2-NH_2$ Диэтилентриамин (dien)

$^-O(O=)C-C(=O)O^-$ Анион щавелевой кислоты (оксалат, ox)

$(^-OOC-CH_2)_2N-CH_2-CH_2-N(CH_2-COO^-)_2$ Анион этилендиаминтетрауксусной кислоты (этилендиаминтетраацетат, edta)

Пиридин (py)

2,2′-Бипиридил (bipy)

1,10-Фенантролин (phen)

Трифенилфосфин (PPh_3)

Циклопентадиенил (cp)

$^-C{\equiv}O^+$ Карбонил

$^-C{\equiv}N$ Цианид

Лиганды различаются по природе донорных атомов (чаще всего, это атомы кислорода, азота, хлора, фосфора) и по их числу. Число донорных атомов лиганда, химически связанных с атомом металла, называют *дентатностью*. Например, аммиак является монодентатным лигандом, этилендиамин — бидентатным, а этилендиаминтетраацетат— гексадентатным. Многие лиганды,

содержащие более одного донорного атома, координируются одним и тем же атомом металла, образуя с ним хелатный цикл. Такие лиганды называют *хелатирующими*, а комплексы с ними — *хелатами*. Хелаты оказываются термодинамически и кинетически более устойчивыми, чем аналогичные комплексы с монодентатными лигандами. Это явление называют *хелатным эффектом*. В качестве примера приведем значения констант устойчивости ($K_{уст}$) двух комплексов — с этилендиамином и аммиаком:

$[Ni(H_2O)_4(en)]^{2+}$ $K_{уст} = 5 \cdot 10^7$

$[Ni(H_2O)_4(NH_3)_2]^{2+}$ $K_{уст} = 1{,}5 \cdot 10^5$

Увеличение константы устойчивости комплекса с этилендиамином объясняется возрастанием энтропии при увеличении числа частиц в растворе в результате реакции замещения:

$$[Ni(H_2O)_6]^{2+} + en \rightleftarrows [Ni(H_2O)_4en]^{2+} + 2H_2O$$

При образовании аммиаката число частиц в растворе не изменяется:

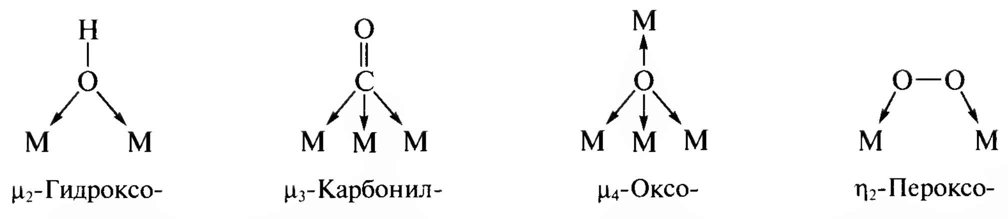
$$[Ni(H_2O)_6]^{2+} + 2NH_3 \rightleftarrows [Ni(H_2O)_4(NH_3)_2]^{2+} + 2H_2O$$

Другой причиной хелатного эффекта служит крайне низкая скорость раскрытия хелатного цикла. Диссоциация хелатирующего лиганда протекает в несколько стадий, причем на первой стадии металл еще координирован одним из донорных атомов лиганда. Это не позволяет другому донорному атому отойти от металла на значительное расстояние и делает более вероятным повторное образование хелатного цикла:

$$[Ni(H_2O)_4(en)]^{2+} \underset{k_{-1}}{\overset{+H_2O,\ k_1}{\rightleftarrows}} [Ni(H_2O)_5(H_2NCH_2CH_2NH_2)]^{2+} \underset{k_{-2}}{\overset{+H_2O,\ k_2}{\rightleftarrows}} [Ni(H_2O)_6]^{2+}\ (-en)$$

Здесь константы скорости прямой и обратной реакций равны: $k_1 = 0{,}14\ с^{-1}$, $k_{-1} = 1{,}2 \cdot 10^5\ с^{-1}$, $k_2 = 15\ с^{-1}$, $k_{-2} = 900\ с^{-1}$.

Некоторые простые лиганды, например, OH^-, F^-, Cl^-, O^{2-}, CO часто выступают в роли мостиковых, связывая сразу несколько металлов при помощи одного донорного атома. В специальной литературе это обозначают введением в название комплекса перед названием лиганда греческой буквы μ с индексом, указывающим число связанных атомов металла. Лиганды, содержащие несколько донорных центров, способны образовывать мостики и другого рода, обозначаемые буквой η:



Теория кристаллического поля. Простым и наглядным способом описания строения комплексных соединений служит теория кристаллического поля (ТКП). Она исходит из предположения об электростатическом взаимодействии *d*-орбиталей атома металла с лигандами, рассматриваемыми как точечные отрицательные заряды. В поле сферической симметрии все пять *d*-орбиталей вырождены (обладают одинаковой энергией). В октаэдрическом поле из-за понижения симметрии вырождение снимается, и орбитали разделяются на две группы: обладающие большей (d_{z^2}, $d_{x^2-y^2}$; их обозначают e_g) и меньшей (d_{xy}, d_{xz}, d_{yz}; их обозначают t_{2g}) энергией. Разность энергий орбиталей представляет собой *параметр расщепления октаэдрическим полем*, обозначаемый Δ_o, или $10Dq$, как это принято в спектроскопии. *f*-Орбитали в октаэдрическом поле расщепляются на три энергетических уровня, обозначаемые a_{2g}, t_{1g}, t_{2g} (рис. 1.24). *p*-Орбитали не расщепляются.

Выигрыш энергии при переходе из сферического поля в октаэдрическое, выраженный в единицах Δ_o, называют *энергией стабилизации кристаллическим полем* (ЭСКП). Заполнение t_{2g}- и e_g-орбиталей электронами $d^1—d^3$ и $d^8—d^{10}$ происходит в полном соответствии с правилом Хунда. При электронных конфигурациях $d^4—d^7$ возможна альтернатива — электроны могут спариваться, оставаясь на t_{2g}-уровне с более низкой энергией (это приводит к образованию *низкоспинового* комплекса), или заполнять энергетически менее устойчивый e_g-уровень (такой комплекс называют *высокоспиновым*) (рис. 1.25). Какой из двух процессов реализуется, зависит от соотношения *энергии спаривания* (P), т.е. энергии, затрачиваемой на спаривание электронов, и параметра расщепления Δ_o. Если $\Delta_o > P$, образуется низкоспиновый комплекс; если $\Delta_o < P$ — высокоспиновый. Энергия спаривания зависит от заряда иона: для трехзарядных катионов она выше, чем для двухзарядных (табл. 1.3).

Параметр расщепления октаэдрическим полем резко возрастает при переходе от элементов 3*d* к 4*d* и 5*d*, так как с ростом размеров *d*-орбиталей усили-

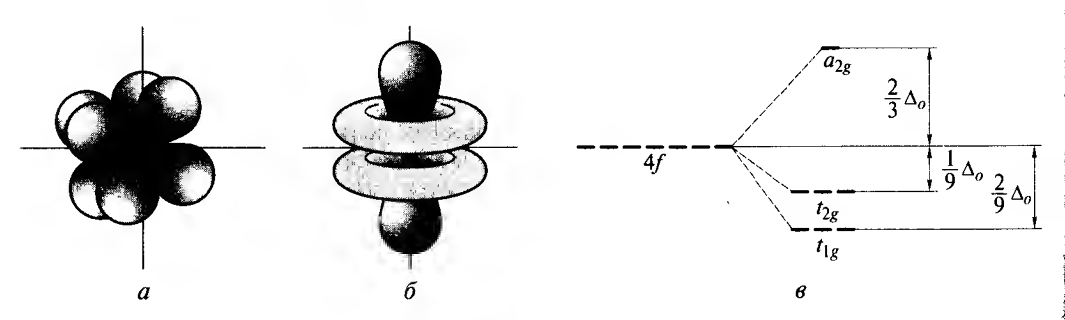


Рис. 1.24. Форма *f*-орбиталей:

а — xyz, $z(x^2-y^2)$, $y(z^2-x^2)$, $x(z^2-y^2)$; *б* — x^3, y^3, z^3; *в* — расщепление *f*-орбиталей в октаэдрическом поле

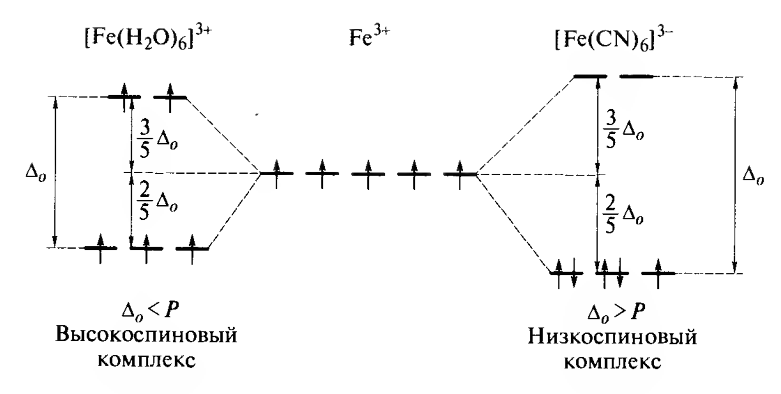


Рис. 1.25. Схема образования высокоспинового и низкоспинового комплексов

вается их электростатическое взаимодействие (отталкивание) с лигандами. Все комплексы тяжелых (4*d*, 5*d*) переходных металлов независимо от природы лиганда низкоспиновые. Параметр расщепления растет с увеличением степени окисления центрального атома. Чем выше степень окисления металла, тем выше заряд катиона, тем меньше его радиус и сильнее отталкивание между лигандами и e_g-электронами (табл. 1.4).

Большое влияние на параметр расщепления Δ_o оказывает природа лиганда (рис. 1.26). Именно этот фактор в большинстве случаев доминирует у 3*d*-элементов. По значению Δ_o лиганды располагают в спектрохимический ряд, в начале которого находятся слабые σ-доноры, в центре — сильные σ-доноры, а в конце — сильные π-акцепторы:

$$\underbrace{I^- < Br^- < S^{2-} < Cl^- < NO_3^- < F^- < OH^- < C_2O_4^{2-} < H_2O}_{\text{Слабое поле}} < \underset{\text{Среднее поле}}{NH_3} < \underbrace{en < bipy < phen < NO_2^- < CN^- < CO}_{\text{Сильное поле}}$$

Увеличение параметра расщепления Δ_o →

Лиганды слабого поля с элементами 3*d*-ряда образуют, как правило, высокоспиновые комплексы, а лиганды сильного поля — низкоспиновые. Разли-

Таблица 1.3

Энергии спаривания для некоторых ионов в газовой фазе, см$^{-1}$

Электронная конфигурация иона	M^{2+}	M^{3+}
d^4	23 500	28 000
d^5	25 500	30 000
d^6	17 600	21 000
d^7	22 500	27 000

Примечание. В комплексных соединениях энергия спаривания на 15—30 % ниже из-за ковалентного вклада в связь металл—лиганд; 1 кДж = 83 см$^{-1}$.

чие между ними сказывается на электронном строении комплексов лишь для конфигураций d^4-d^7:

$[Fe(H_2O)_6]^{3+}$ (d^5) — Высокоспиновый комплекс (H_2O — лиганд слабого поля)

$[Fe(CN)_6]^{3-}$ (d^5) — Низкоспиновый комплекс (CN^- — лиганд сильного поля)

Таблица 1.4

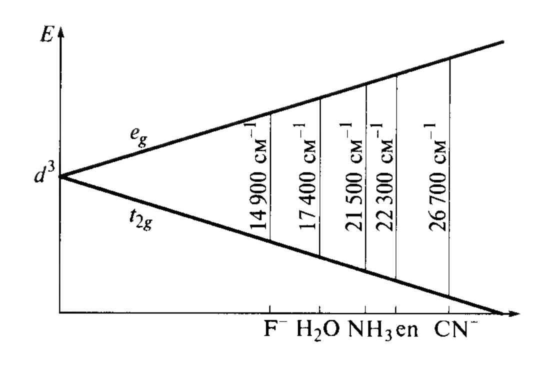
Параметры расщепления и окраска аквакомплексов *d*-элементов*

Электронная конфигурация иона	M^{n+}	Δ_o, $см^{-1}$	Окраска
Аквакомплексы 3d-элементов			
d^1	Ti^{3+}	20 300	Фиолетовая
d^2	V^{3+}	18 000	Зеленая
d^3	V^{2+}	11 800	Фиолетовая
d^3	Cr^{3+}	17 400	»
d^4	Mn^{3+}	21 000	Вишневая
d^4	Cr^{2+}	14 000	Синяя
d^5	Mn^{2+}	7 500	Бледно-розовая
d^5	Fe^{3+}	14 000	Бесцветная
d^6	Fe^{2+}	10 000	Бледно-голубая
d^6	Co^{3+}	20 760	Синяя
d^7	Co^{2+}	9 200	Розовая
d^8	Ni^{2+}	8 600	Зеленая
d^9	Cu^{2+}	13 000	Синяя
d^{10}	Zn^{2+}	0	Бесцветная
d^{10}	Cu^+	0	»
Аквакомплексы 4d-, 5d-элементов			
d^3	Mo^{3+}	26 000	Бледно-желтая
d^5	Ru^{3+}	28 600	Зеленая
d^6	Rh^{3+}	27 200	Желтая
d^6	Ir^{3+}	32 000	Оливковая
d^8	Pd^{2+}**	—	Желто-оранжевая
d^{10}	Cd^{2+}	0	Бесцветная
d^{10}	Hg^{2+}	0	»
d^{10}	Ag^+	0	»

* Прямая корреляция между значениями Δ_o и окраской комплексов наблюдается лишь для конфигураций d^1 и d^9.

** Не образует октаэдрических комплексов.

Рис. 1.26. Изменение параметра расщепления в зависимости от силы лиганда для ряда октаэдрических комплексов хрома(III)



Лиганды среднего поля в зависимости от условий (заряда и природы центрального атома) могут образовывать как высокоспиновые, так и низкоспиновые комплексы.

На основании теории кристаллического поля сделаем предположение об электронном строении ионов гексаамминкобальта(II) (Δ_o = 10 200 см$^{-1}$, P = 21 000 см$^{-1}$) и гексаамминкобальта(III) (Δ_o = 22 870 см$^{-1}$, P = 22 500 см$^{-1}$).

Аммиак — лиганд среднего поля и в зависимости от степени окисления металла может образовывать как высокоспиновые, так и низкоспиновые комплексы. Выясним, какие комплексы будут энергетически более устойчивы для кобальта(II) и кобальта(III). Для этого сравним энергии стабилизации кристаллическим полем (E) каждого из ионов в сильном и слабом поле:

1) $[Co(NH_3)_6]^{3+}$ (d^6)

Сильное поле — Слабое поле

$$E(\text{сильное поле}) = -6 \cdot {}^2/_5\Delta_o + 2P = -6 \cdot {}^2/_5 \cdot 22\,870 + 2 \cdot 22\,500 = -9\,888 \text{ см}^{-1};$$

$$E(\text{слабое поле}) = -4 \cdot {}^2/_5\Delta_o + 2 \cdot {}^3/_5\Delta_o = -4 \cdot {}^2/_5 \cdot 22\,870 + 2 \cdot {}^3/_5 \cdot 22\,870 = -9\,148 \text{ см}^{-1};$$

энергетический выигрыш больше в случае низкоспинового комплекса;

2) $[Co(NH_3)_6]^{2+}$ (d^7)

Сильное поле — Слабое поле

$$E(\text{сильное поле}) = -6 \cdot {}^2/_5\Delta_o + 1 \cdot {}^3/_5\Delta_o + P = -6 \cdot {}^2/_5 \cdot 10\,200 + 1 \cdot {}^3/_5 \cdot 10\,200 + 21\,000 = \\ = 2\,640 \text{ см}^{-1};$$

$$E(\text{слабое поле}) = -5 \cdot {}^2/_5\Delta_o + 2 \cdot {}^3/_5\Delta_o = -5 \cdot {}^2/_5 \cdot 10\,200 + 2 \cdot {}^3/_5 \cdot 10\,200 = -8\,160 \text{ см}^{-1};$$

энергетический выигрыш больше в случае высокоспинового комплекса.

Таким образом, комплекс $[Co(NH_3)_6]^{3+}$ является низкоспиновым, а $[Co(NH_3)_6]^{2+}$ — высокоспиновым.

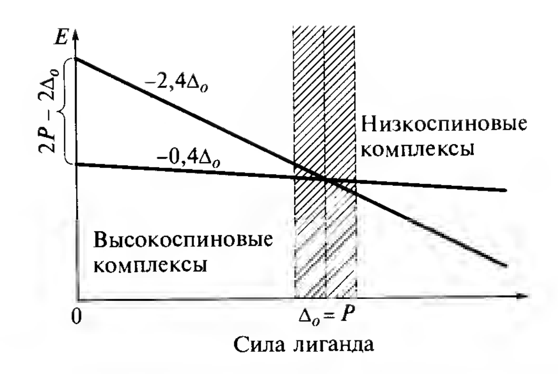


Рис. 1.27. Изменение энергии стабилизации кристаллическим полем в зависимости от силы лиганда для высокоспиновых и низкоспиновых комплексов с конфигурацией иона металла d^6 (область, в которой возможно существование обоих состояний, заштрихована)

Энергия стабилизации кристаллическим полем возрастает с увеличением параметра Δ_o, однако различным образом для высокоспинового и низкоспинового состояний (рис. 1.27). Область вблизи точки пересечения двух прямых на рис. 1.27 соответствует комплексам, способным существовать как в высокоспиновом, так и в низкоспиновом состоянии.

Примером может служить тиоцианатный комплекс железа(II) с 1,10-фенантролином $Fe(phen)_2(NCS)_2$, который при низких температурах высокоспиновый (парамагнитный), а при повышении температуры — низкоспиновый (диамагнитный)*. Изменение мультиплетности сопровождается изменением межатомных расстояний и геометрии координационного окружения: низкоспиновый комплекс представляет собой правильный октаэдр, а высокоспиновый — искаженный октаэдр. Обратный переход в высокоспиновое состояние возможен под действием высоких давлений или излучения. В настоящее время известно несколько десятков подобных систем.

Говоря о σ-донорных и π-акцепторных свойствах лиганда, мы вышли за рамки теории кристаллического поля, используя подходы метода молекулярных орбиталей применительно к комплексным соединениям (см. т. 1). Напомним, что картина расщепления *d*-орбиталей является фрагментом общей схемы молекулярных орбиталей в октаэдрическом комплексе, где t_{2g}-орбитали рассматриваются как несвязывающие, а e_g-орбитали — как разрыхляющие.

В образовании связей в октаэдрическом комплексе без π-связывания участвуют *s*-, *p*- и *d*-орбитали металла и по одной орбитали от каждого лиганда. Из 15 атомных орбиталей образуется 15 молекулярных, шесть из них (a_{1g}, t_{1u}, e_g)** σ-связывающие, три (t_{2g}) — несвязывающие и шесть (e_g^*, t_{1u}^*, a_{1g}^*) σ-разрыхляющие. Связывающие орбитали по энергии ближе к орбиталям лиганда, а несвязывающие локализованы преимущественно на атоме металла. Энергия орбиталей d_{xy}, d_{xz}, d_{yz} (t_{2g}) металла при образовании комплекса практически не изменяется.

---

* *Marchivie M., Guionneau P., Howard J.A.K. et al.* // J. Amer. Chem. Soc. — 2002. — V. 124. — P. 194.

** Буква в обозначении орбиталей указывает на степень их вырожденности (*t* — трижды вырожденные, *e* — дважды вырожденные, *a* — невырожденные) и на наличие центра симметрии (*g* — симметричные, *u* — несимметричные).

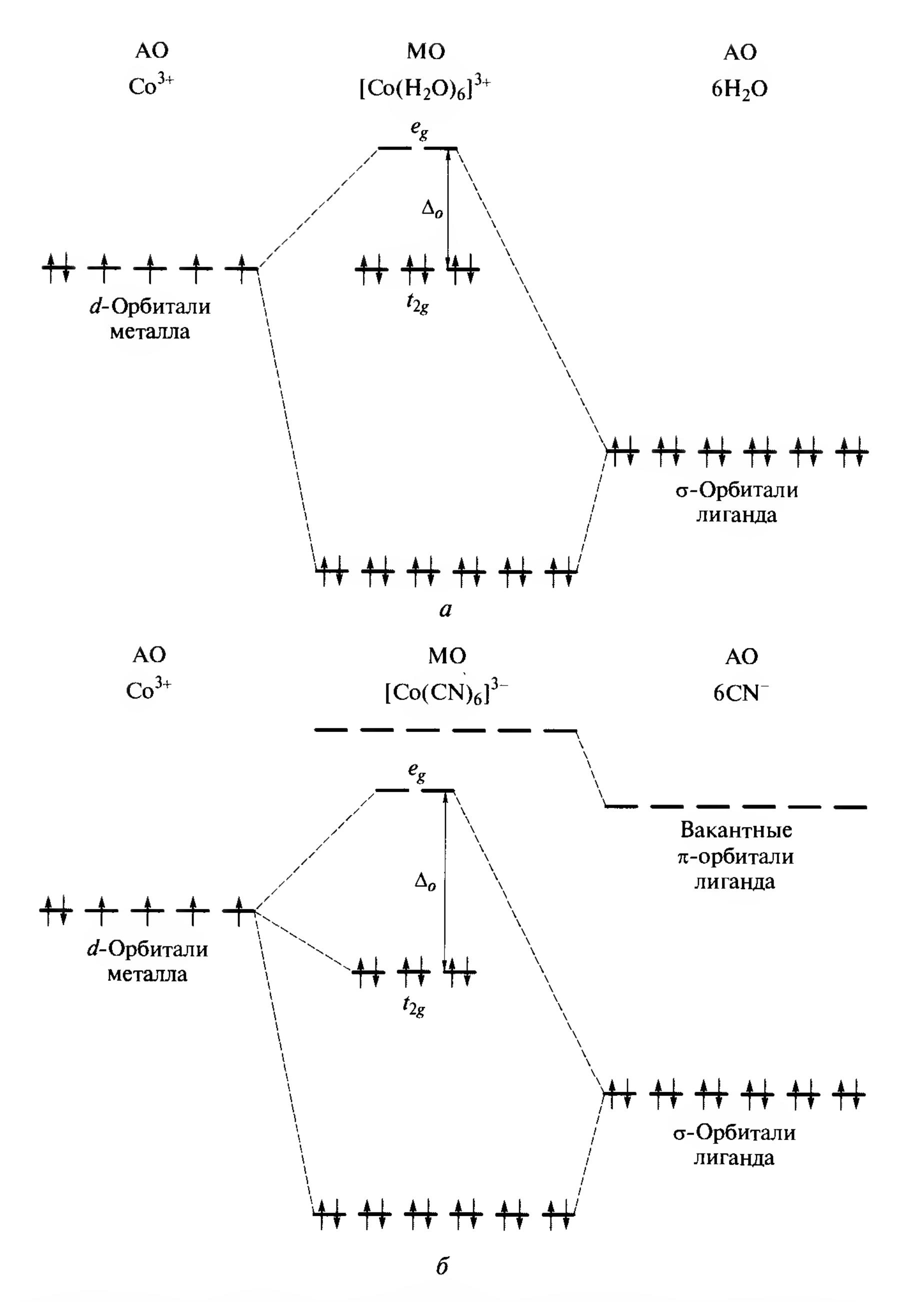


Рис. 1.28. Фрагменты диаграммы молекулярных орбиталей для комплекса кобальта(III) с σ-донорным лигандом (*а*) и σ-донорным π-акцепторным лигандом (*б*)

Наличие у лиганда низкой по энергии вакантной орбитали, сходной по симметрии с орбиталями металла, приводит к понижению энергии t_{2g}-орбиталей, практически не влияя на e_g-орбитали, тем самым увеличивая значение параметра Δ_o (рис. 1.28).

Комплексы с макроциклическими лигандами

Макроциклическими называют циклические полидентатные лиганды. К их числу относят циклические полиамины, краун-эфиры, криптанды (см. т. 2, гл. 2) и порфирины. В зависимости от размера полости в лиганде и ионного радиуса металла образуются комплексы, в которых центральный атом находится внутри макроцикла или над ним (рис. 1.29). Например, иону Li^+ оптимально соответствует размер полости 12-краун-4, иону Na^+ — 15-краун-5, иону K^+ — 18-краун-6. В этих комплексных ионах атомы металла лишь незначительно выступают из плоскости макроцикла, что приводит к высоким значениям констант устойчивости. В то же время полость 18-краун-6 не способна вместить ионы тяжелых щелочных металлов, например цезия. Поэтому цезиевый комплекс менее устойчив. Константы устойчивости комплексов с макроциклическими лигандами выше констант устойчивости комплексов нециклических лигандов с равным числом донорных атомов и сходной структурой. Это явление получило название *макроциклического эффекта*. В случае если радиус атома металла идеально соответствует размеру полости, образование комплекса с макроциклом энергетически более благоприятно, даже несмотря на уменьшение энтропии:

$\lg K_{уст} = 15,3$	$\lg K_{уст} = 22,2$
$\Delta H° = -71$ кДж/моль	$\Delta H° = -130$ кДж/моль
$T\Delta S° = 17$ кДж/моль	$T\Delta S° = -2,5$ кДж/моль

Если размер полости не позволяет атому металла войти в нее, главное значение приобретает энтропийный фактор. Нециклический лиганд находится в постоянном вращении вокруг одинарных связей, для образования комплекса

Эффект Яна—Теллера. В 1937 г. Г. А. Ян и Э. Теллер доказали теорему, согласно которой любая нелинейная молекула в вырожденном электронном состоянии неустойчива и самопроизвольно претерпевает искажение, понижающее ее симметрию и приводящее к снятию вырождения. Теорема предсказывает лишь сам факт снятия вырождения, но не указывает, каким образом оно будет снято. На основании этой теоремы было объяснено искажение октаэдрической геометрии ряда комплексов, а сам факт наличия такого искажения получил название эффекта Яна—Теллера. Обратимся к примеру.

Комплексы меди(II) с конфигурацией d^9, как правило, не представляют собой правильный октаэдр, а вытянуты или сжаты по одной из осей (рис. 1.30).

Рассмотрим случай вытянутого октаэдра. Удаление лигандов, расположенных по оси z, вызывает снятие вырождения вследствие изменения энергий орбиталей. Орбитали, направленные по оси z (d_{xz}, d_{yz}, d_{z^2}), слабее взаимодей-

Рис. 1.29. Строение комплексов щелочных металлов с краун-эфирами:
а — [Li(12-краун-4)Cl]; *б* — [Na(бензо-15-краун-5)(H_2O)]I; *в* — [K(дибензо-18-краун-6)I]; *г* — Na[Cs(18-краун-6)$_2$]

он должен приобрести определенную конформацию, т. е. уменьшить энтропию. В случае макроциклического лиганда такая конформация уже зафиксирована заранее, так как вращение в цикле невозможно*.

---

* *Constable E. C.* Coordination Chemistry of Macrocyclic Compounds. — Oxford: Oxford University Press, 1999.

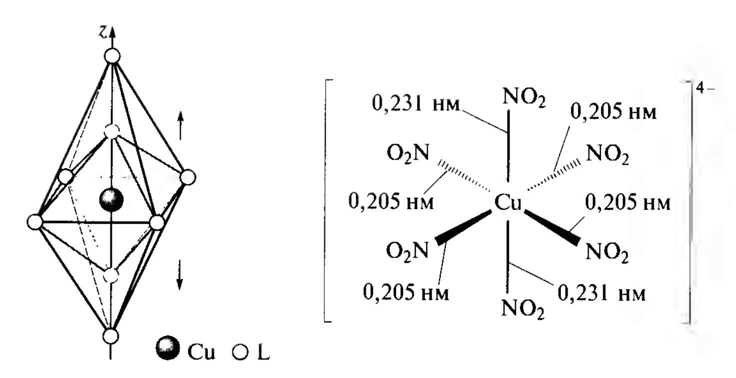


Рис. 1.30. Искажение октаэдрической геометрии комплексов меди(II)

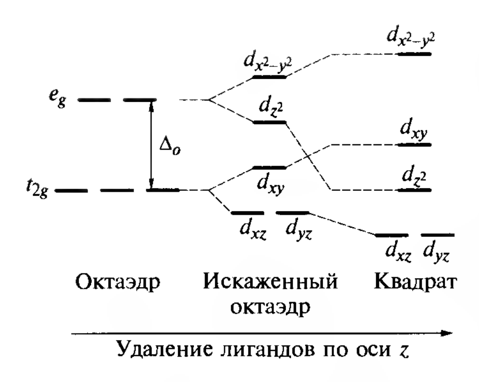


Рис. 1.31. Изменение энергии d-орбиталей при искажении октаэдра

ствуют с орбиталями лигандов по сравнению с орбиталями, не имеющими z-компоненты (d_{xy}, $d_{x^2-y^2}$), и поэтому понижают свою энергию. Пара орбиталей одинаковой симметрии, имеющих z-компоненту (d_{xz}, d_{yz}), остается вырожденной и приобретает повышенную энергию (рис. 1.31). Эффект Яна—Теллера с наибольшей силой проявляется в комплексах с неравноценно заполненными e_g-орбиталями, т.е. с конфигурациями $t_{2g}^3e_g^1$ (соответствует иону d^4 в слабом поле: $CrCl_2$, K_3MnF_6), $t_{2g}^6e_g^3$ (соответствует иону d^9: практически все комплексы меди(II)) и $t_{2g}^6e_g^1$ (соответствует иону d^7 в сильном поле; встречается редко, например K_3NiF_6). Незначительный эффект Яна—Теллера характерен для комплексов с неравноценно заполненными t_{2g}-орбиталями, т.е. для электронных конфигураций t_{2g}^1 (d^1), t_{2g}^2 (d^2), t_{2g}^4 (d^4 в сильном поле), t_{2g}^5 (d^5 в сильном поле), $t_{2g}^5e_g^1$ (d^6 в слабом поле), $t_{2g}^5e_g^2$ (d^7 в слабом поле). Ионы с конфигурациями d^3 и d^5 в слабом поле, d^3 и d^6 в сильном поле, d^8 и d^{10} ни при каких условиях не являются ян-теллеровскими.

Строго говоря, лишь конфигурации d^3 и d^6 (в сильном поле) всегда обеспечивают правильную октаэдрическую геометрию. Октаэдрические комплексы с конфигурациями d^8 и d^{10} могут претерпевать искажение в результате действия *эффекта Яна—Теллера второго рода*. Этот эффект вызван искажением октаэдра вдоль оси третьего порядка в результате взаимодействия e_g-орбитали с s- и p-орбиталями и приводит к координационному полиэдру в форме тригональной антипризмы.

Эффект Яна—Теллера проявляется в неравноценности длин связей во многих комплексах меди(II) и марганца(III), в немонотонном изменении ступенчатых констант устойчивости комплексов. Например, в безводном хлориде меди(II) атом меди окружен шестью атомами хлора, четыре из которых находятся на расстоянии 0,230 нм от атома меди, а два других удалены от него на 0,295 нм.

Известны комплексы меди(II) ($[Cu(en)_3]Cl_2$, $[Cu(H_2O)_6](C_6H_5SO_3)_2$ и др.), состоящие из нескольких кристаллографически неэквивалентных ян-теллеровских ионов (каждый со своим типом искажения), которые превращаются друг в друга, изменяя расстояние металл—лиганд настолько быстро, что в целом все расстояния металл—лиганд кажутся одинаковыми. Этот случай получил название *динамического*, или *пульсирующего*, *эффекта Яна—Теллера**.

Эффект Яна—Теллера тем не менее не относится к всеобщим законам. В настоящее время известны комплексные ионы с ян-теллеровской конфигурацией, представляющие собой неискаженные октаэдры: $[Cu(NO_2)_6]^{4-}$ в твердом $K_2Pb[Cu(NO_2)_6]$ (Cu—N 0,2114 нм), $[Mn(H_2O)_6]^{3+}$.

Расщепление в полях с симметрией, отличной от октаэдрической. Помимо октаэдрических известно множество комплексов с иной геометрией — плоскоквадратных, тетраэдрических, тригонально-бипирамидальных, квадратно-

* *Wijnands P. E. M., Wood J. S., Redijk J., Maaskant W. J. A.* // Inorg. Chem. — 1996. — V. 35. — P. 1214.

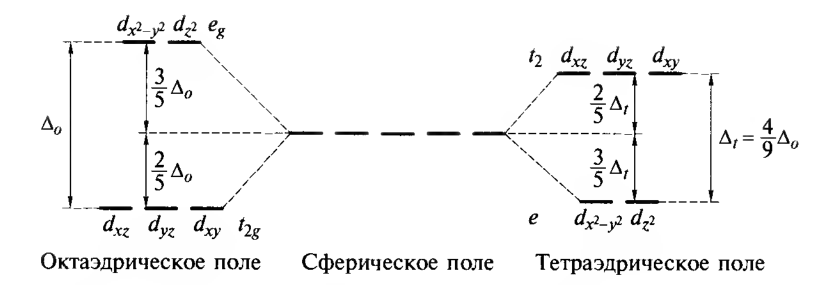


Рис. 1.32. Изменение энергии *d*-орбиталей в тетраэдрическом и октаэдрическом поле

пирамидальных, линейных и др. Расщепление в каждом из этих полей иное, чем в октаэдре, оно определяется симметрией координационного полиэдра.

Плоскоквадратные комплексы можно рассматривать как предельный случай тетрагонального искажения октаэдрической геометрии, когда лиганды, расположенные по одной из координатных осей, удалены в бесконечность (см. рис. 1.31). Обозначения орбиталей приведены на рисунке. Плоскоквадратные комплексы наиболее типичны для ионов с электронной конфигурацией d^8: Ni^{2+}, Pd^{2+}, Pt^{2+}, Au^{3+}. Их устойчивость резко возрастает при увеличении параметра расщепления, т.е. при переходе от элементов 3*d*-ряда к тяжелым переходным элементам. Например, если у палладия, платины и золота практически все комплексы с координационным числом четыре имеют квадратную геометрию, то никель образует плоскоквадратные комплексы лишь с лигандами сильного поля: $[Ni(CN)_4]^{2-}$, $Ni(dmg)_2$ (Hdmg — диметилглиоксим). Комплексы никеля(II) с лигандами слабого поля, например с галогенами, имеют тетраэдрическую геометрию.

Некоторые плоскоквадратные комплексы переходных металлов в твердом виде образуют цепи с мостиковыми лигандами, например [Pt—Cl—Pt] в $K_2[PtCl_4]Br_{0,3}$, где атомы платины частично находятся в степени окисления +4. Высокая проникающая способность 5*d*-орбиталей обеспечивает их перекрывание с образованием единой энергетической зоны, а следовательно, и металлическую проводимость по направлению цепи. Такие молекулярные комплексы способны проводить электрический ток и в настоящее время интенсивно изучаются.

В поле тетраэдрической симметрии максимальной энергией обладают орбитали d_{xy}, d_{yz}, d_{xz}, их называют t_2-орбиталями, а минимальной — орбитали $d_{x^2-y^2}$ и d_{z^2}, их обозначают *e*. Из-за меньшего числа лигандов и иного их расположения тетраэдрическое поле (рис. 1.32) оказывается в 2,25 раза слабее октаэдрического:

$$\Delta_t = \frac{4}{9}\Delta_o.$$

Большинство тетраэдрических комплексов высокоспиновые*. Максимальная стабилизация тетраэдрического окружения кристаллическим полем до-

* Известны несколько примеров низкоспиновых тетраэдрических комплексов; например, $Cr\{N(Si(CH_3)_3)_2\}_3NO$ (хром(II), d^4; см.: *Bradley D. C.* // Chem. Ber. — 1979. — V. 11. — P. 393); CoL_4 (кобальт(IV), d^5, L — 1-норборнил; см.: *Brune E. K, Richeson D. S., Theopold K. H.* //Chem. Commun. — 1986. — P. 1491).

стигается при конфигурациях d^2 (FeO_4^{2-}, MnO_4^{3-}) и d^7 ($CoCl_4^{2-}$). По причине относительно низкой энергии стабилизации тетраэдрические комплексы образуются чаще ионами с конфигурациями d^0 ($TiCl_4$, MnO_4^-, CrO_4^{2-}), d^5 в слабом поле ($FeCl_4^-$) и d^{10} ($ZnCl_4^{2-}$) с нулевой энергией стабилизации кристаллическим полем, а также ионами непереходных металлов ($AlCl_4^-$). Образованию тетраэдрических комплексов по сравнению с октаэдрическими часто благоприятствует стерический фактор; так, ион $FeBr_4^-$ более устойчив, чем $FeBr_6^{3-}$.

Использование теории кристаллического поля для объяснения устойчивости комплексов. Ряд Ирвинга—Уильямса. Теория кристаллического поля позволяет объяснить немонотонный характер изменения энергии кристаллической решетки оксидов и галогенидов, констант устойчивости комплексов и др. Порядок изменения энергии гидратации двухзарядных катионов 3*d*-металлов в целом совпадает с характером изменения энергии стабилизации кристаллическим полем в высокоспиновых комплексах (рис. 1.33): чем сильнее стабилизация кристаллическим полем, тем эффективнее гидратация.

Известно, что константы равновесия реакции замещения молекулы воды (рис. 1.34) на лиганд слабого поля (L):

$$[M(H_2O)_6]^{2+} + L^{x-} \rightleftarrows [M(H_2O)_5L]^{(2-x)+} + H_2O$$

подчиняются ряду Ирвинга—Уильямса:

$$Mn^{2+} < Fe^{2+} < Co^{2+} < Ni^{2+} < Cu^{2+} > Zn^{2+}$$

Согласно этому ряду наибольшей устойчивостью обладают комплексы меди(II) и никеля(II). Простейший вариант теории стабилизации кристаллическим полем предсказывает наибольшую устойчивость никелевых комплексов. При этом надо учитывать, что комплексы меди(II) имеют сильно искаженную октаэдрическую геометрию; это оказывает существенное влияние на константы их устойчивости.

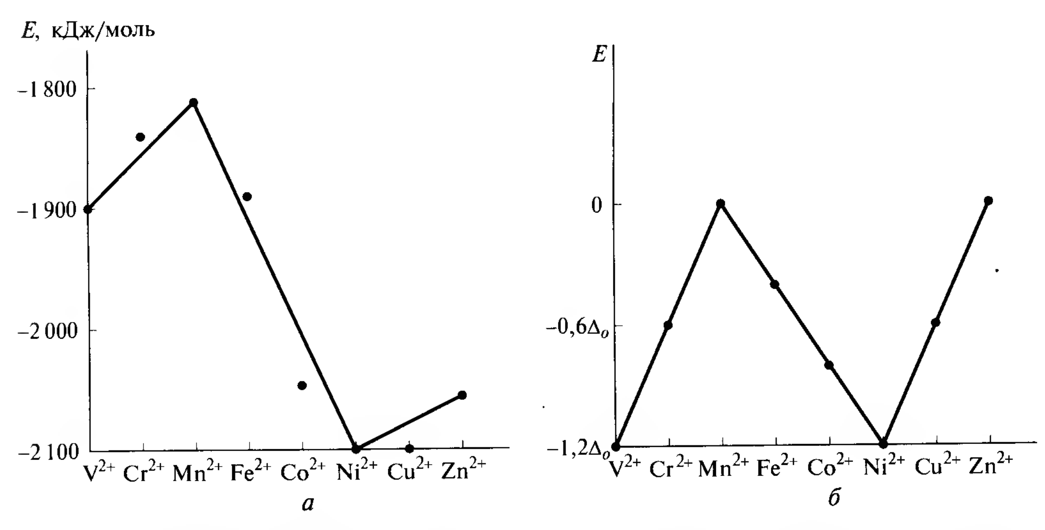


Рис. 1.33. Изменение энергии гидратации (*а*) двухзарядных катионов 3*d*-металлов и энергии стабилизации кристаллическим полем в высокоспиновых комплексах (*б*)

Нефелоауксетический эффект. Обнаружено, что взаимное отталкивание *d*-электронов ослабевает при помещении атома в поле лигандов. Такое воздействие лиганда на *d*-электроны атома металла получило название *нефелоауксетического эффекта* (от греч. νεφελῆ — облако, αυξάνω — увеличивать). Ряд лигандов, расположенных в порядке усиления их воздействия на орбитали металла, практически полностью соответствует спектрохимическому ряду.

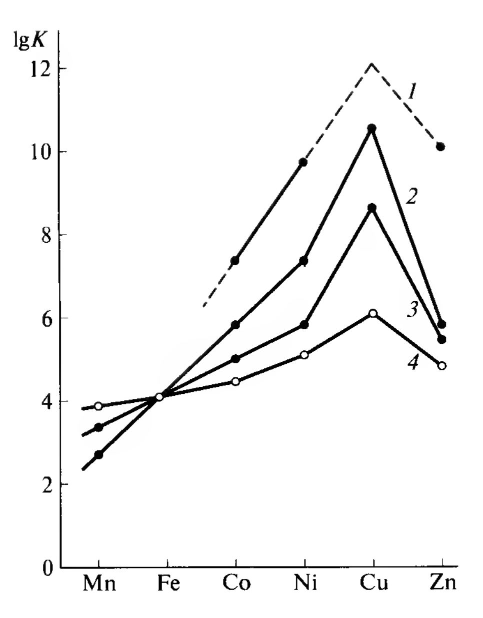


Рис. 1.34. Зависимость константы устойчивости комплекса состава $[M(H_2O)_5L]^{(2-x)+}$ от природы 3*d*-металлов для ряда лигандов (L):

1 — $NH_2CH_2CH_2S^-$; *2* — $NH_2CH_2CH_2NH_2$; *3* — $NH_2CH_2COO^-$; *4* — $^-OOC{-}COO^-$

Причиной нефелоауксетического эффекта служит перекрывание *d*-орбиталей металла с орбиталями лигандов, благодаря чему *d*-облако расширяется в пространстве. Наличие этого эффекта наглядно демонстрирует ограниченность простейшей электростатической модели — теории кристаллического поля, принимающей лиганды за точечные отрицательные заряды.

Теория поля лигандов. Теория кристаллического поля была разработана Х. Бете в 1929 г. В настоящее время она находит широкое применение в модифицированном виде с поправками на некоторую долю ковалентности связи металл—лиганд. Такая теория называется теорией поля лигандов. Наличие ковалентного вклада изменяет энергию орбиталей металла по сравнению с рассчитанной по теории кристаллического поля. Долю ковалентности учитывают введением поправочных коэффициентов, позволяющих приравнять экспериментальные значения к рассчитанным.

Окраска комплексов. Окраска комплексов *d*-элементов связана с переходами электронов с одной *d*-орбитали на другую. Это наглядно иллюстрирует пример иона Ti^{3+}, рассмотренный в первом томе учебника. Поглощая энергию, соответствующую синей, зеленой и желтой частям видимого спектра, единственный *d*-электрон иона Ti^{3+} переходит на e_g-орбиталь (рис. 1.35). Окраска иона обусловлена дополнительными цветами — красным и фиолетовым*. Диаграмма, на которой изображены дополнительные цвета и которая хорошо известна каждому художнику, представлена на втором форзаце учебника.

Энергия перехода, выраженная в обратных сантиметрах (1 000 $см^{-1}$ = 12 кДж), соответствует параметру расщепления Δ_o; его чаще всего и определяют из электронных спектров. Длина волны (λ, нм) обратно пропорциональна энергии (E, $см^{-1}$):

$$\lambda = \frac{10^7}{E}.$$

---

* Внимательный читатель заметит некоторую асимметрию полосы поглощения (см. рис. 1.35, *б*). Она является следствием незначительного расщепления t_{2g}- и e_g-уровней, вызванного эффектом Яна—Теллера.

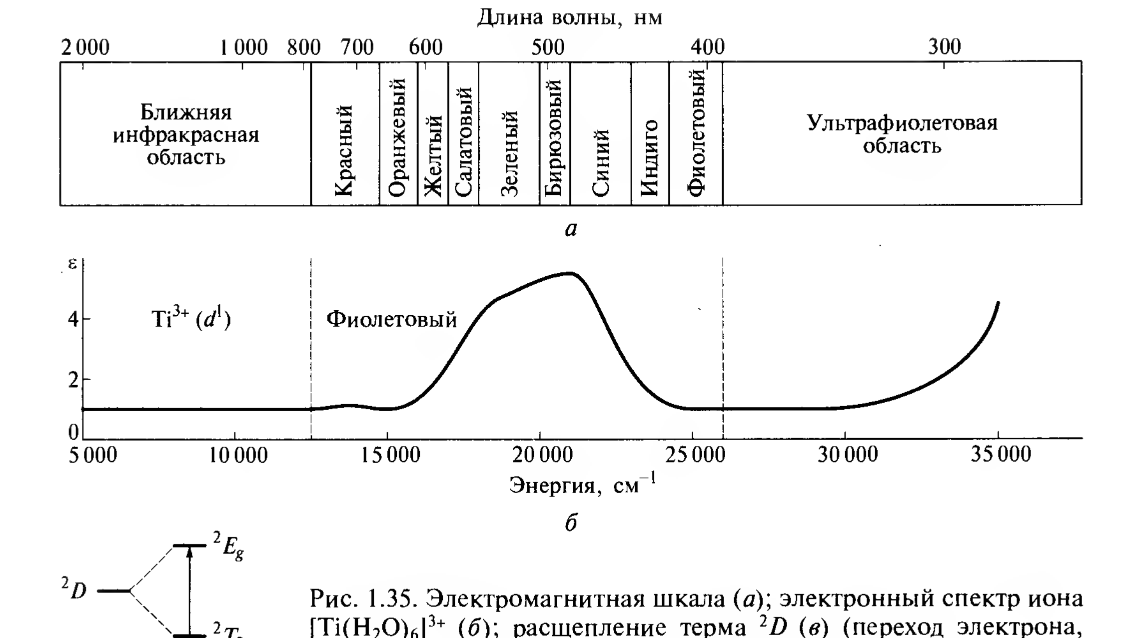


Рис. 1.35. Электромагнитная шкала (*а*); электронный спектр иона $[Ti(H_2O)_6]^{3+}$ (*б*); расщепление терма ^2D (*в*) (переход электрона, вызывающий окраску, показан стрелкой)

В случае комплексов с большим числом электронов картина спектра усложняется: появляются дополнительные полосы. Это связано с тем, что возбужденное состояние может быть реализовано несколькими способами в зависимости от того, на каких двух d-орбиталях находятся электроны. Например, для конфигурации $t_{2g}^1e_g^1$ состояние, при котором электроны занимают d_{xy}- и $d_{x^2-y^2}$-орбитали, будет выше по энергии, чем состояние $d_{xy}^1d_{z^2}^1$, из-за большего отталкивания электронов по оси x. Энергия, соответствующая полосе с наименьшей энергией, равна параметру расщепления Δ_o.

Чтобы описать электронные спектры более детально, необходимо ввести некоторые понятия.

Любое расположение электронов на подуровне называют *микросостоянием*. Число микросостояний (N), при которых n электронов занимают x орбиталей, равно

$$N = \frac{(2x)!}{n!(2x - n)!}.$$

Каждое микросостояние характеризуется собственными значениями спинового и углового моментов. Набор микросостояний с одинаковыми энергиями называют *термом*; например, ^3P, ^5D, ^1S. Цифровой индекс обозначает *мультиплетность* (M), которую рассчитывают по формуле

$$M = n_0 + 1,$$

где n_0 — число неспаренных электронов в основном состоянии.

Названия термов читают с указанием мультиплетности: «триплет P», «квинтет D», «синглет S». Буква обозначает суммарный угловой момент (L) атома или иона, который равен максимальному значению суммы угловых моментов (m_l) отдельных орбиталей, занятых электронами.

Например, ион Ti^{3+} содержит один d-электрон; число микросостояний будет равно $N = (2 \cdot 5)!/[1!(2 \cdot 5 - 1)!] = 10$; $L = 2$ (D) (так как для d-орбитали $m_l = -2, -1, 0, 1, 2$; число электронов равно 1; следовательно, максимальная сумма m_l равна наибольшему значению m_l); мультиплетность $1 + 1 = 2$. Следовательно, терм основного состояния (с наименьшей энергией) — ^2D.

В случае иона с электронной конфигурацией d^2 имеем: $N = (2 \cdot 5)!/[2!(2 \cdot 5 - 2)!] = 45$; $L = 3$ (F) (так как для d-орбитали $m_l = -2, -1, 0, 1, 2$; число электронов равно 2; следовательно, максимальная сумма двух наибольших значений равна m_l); мультиплетность $2 + 1 = 3$. Следовательно, терм основного микросостояния — ^3F. При ином расположении двух электронов на d-подуровне достигаются состояния, описываемые другими термами: ^3P, ^1G, ^1D, ^1S и т.д.

Связь между значениями L и буквенными символами приведена ниже:

L	*Обозначение*	L	*Обозначение*
0	S	4	G
1	P	5	H
2	D	6	I
3	F	7	K

Аналогично можно вывести термы основных и возбужденных состояний и для других ионов d-элементов (табл. 1.5). Обратите внимание, что термы ионов с конфигурацией d^n и d^{10-n} совпадают.

Термы расщепляются в октаэдрическом поле подобно орбиталям, обозначаемым аналогичными буквами. Термы D расщепляются на составляющие T_{2g} и E_g, подобно d-орбиталям, термы F — на T_{1g}, T_{2g} и A_{2g} подобно f-орбиталям. Термы S и P вообще не расщепляются. Возможности перехода электронов между разными состояниями ограничиваются правилами отбора. Так, в комплексах разрешены лишь переходы между состояниями с одинаковой мультиплетностью. Каждому такому переходу соответствует полоса в спектре поглощения.

В качестве примера рассмотрим электронный спектр комплекса $[Cr(H_2O)_6]^{3+}$ (рис. 1.36). Наблюдаемые в спектре три полосы обусловлены тремя электронными переходами: $^4A_{2g} \to {}^4T_{2g}$, $^4A_{2g} \to {}^4T_{1g}$, $^4A_{2g} \to {}^4T_{1g}(P)$. Переход с наименьшей энергией соответствует параметру расщепления $\Delta_o = 17\,400$ см$^{-1}$. Комплекс поглощает свет в желтой (17 400 см$^{-1}$) и синей (23 000 см$^{-1}$) частях видимого спектра и в ближнем ультрафиолете (37 800 см$^{-1}$); следовательно, он имеет фиолетовую окраску, вызванную наложением дополнительных цветов — синего и красного.

Согласно *правилу Лапорта*: переходы между состояниями с одинаковой четностью, к которым относятся s—s-, p—p-, d—d-, f—f-переходы, маловероятны, или (на языке спектроскопии) в октаэдрических комплексах они запрещены. Запрещенные переходы возможны, но протекают с низкой интенсивностью. Именно поэтому соли пере-

Таблица 1.5

Термы основного и ближайших возбужденных состояний для разных конфигураций d-электронов

=Электронная конфигурация	Терм основного состояния	Термы ближайших возбужденных состояний
d^1, d^9	^2D	—
d^2, d^8	^3F	^1D, ^3P, ^1G, ^1S
d^3, d^7	^4F	^4P, ^2G, ^2H, ^2P
d^4, d^6	^5D	^3H, ^3P, ^3F, ^3G
d^5	^6S	^4G, ^4P, ^4D, ^2I

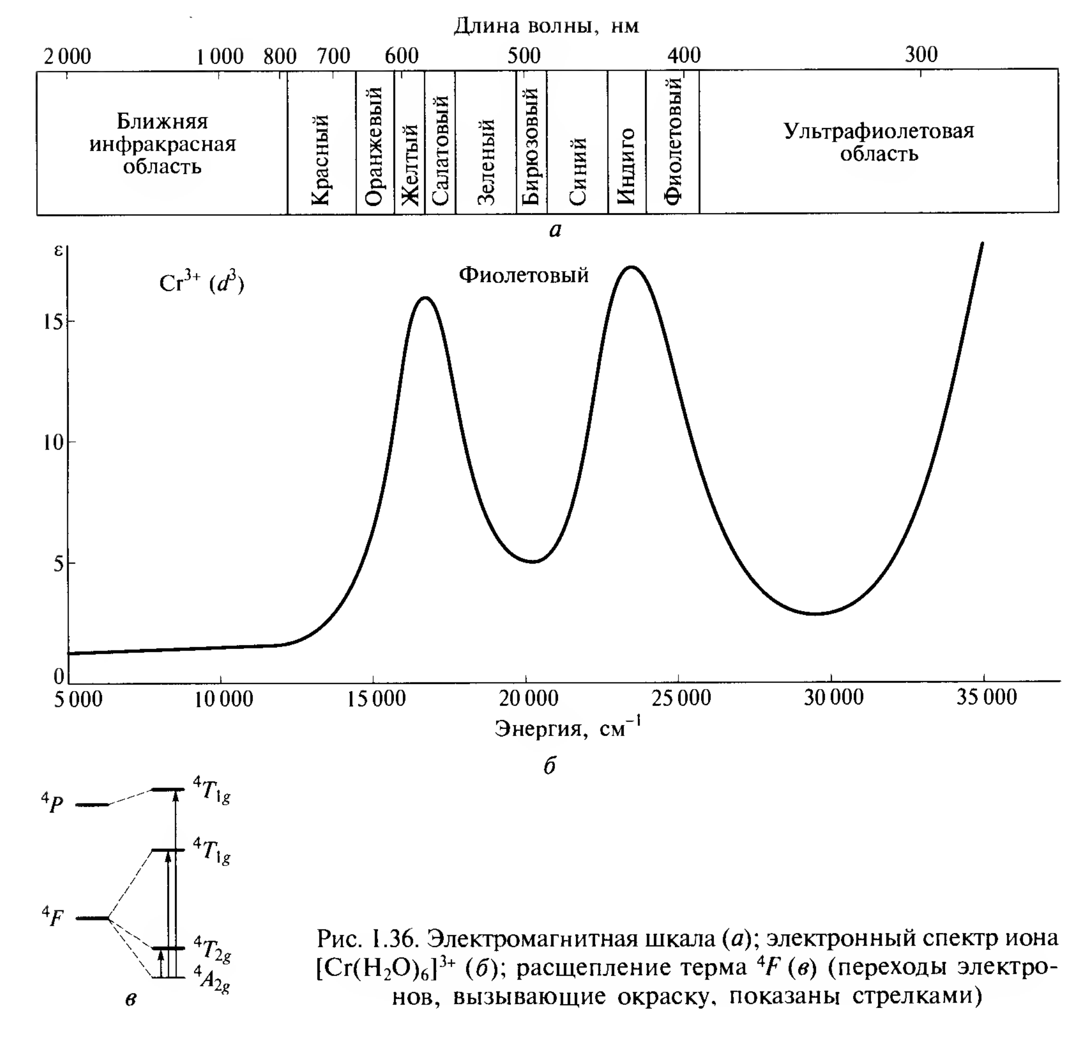


Рис. 1.36. Электромагнитная шкала (*а*); электронный спектр иона $[Cr(H_2O)_6]^{3+}$ (*б*); расщепление терма ^4F (*в*) (переходы электронов, вызывающие окраску, показаны стрелками)

ходных металлов имеют заметную окраску лишь в концентрированных растворах. Она во много раз слабее окраски перманганата или дихромата, в ионах которых не содержится *d*-электронов.

Правило Лапорта применимо лишь в случае комплексов, имеющих центр симметрии. При искажении октаэдра центр симметрии исчезает, запрет Лапорта снимается, и появляется окраска. Например, ион $[Fe(H_2O)_6]^{3+}$ бесцветный, однако растворы солей железа(III) часто окрашены в желто-оранжевый цвет из-за гидролиза, приводящего к образованию несимметричных частиц с искаженным октаэдрическим окружением.

Окраску комплексов помимо *d*—*d*-переходов с одной *d*-орбитали металла на другую (с t_{2g}- на e_g-орбиталь в октаэдрических комплексах) обусловливают еще три фактора: переходы с орбиталей лиганда на орбитали металла* (их называют ***переходами с переносом заряда***), взаимодействие комплекса с растворителем

* В комплексах с ароматическими лигандами, имеющими низкие по энергии π*-орбитали (phen, bipy), возможен обратный перенос заряда: от металла к лиганду. Он обусловливает красную окраску ферроина $[Fe(phen)_3]^{2+}$.

рителем и переходы внутри орбиталей лиганда. Эти переходы не подпадают под правило Лапорта и, следовательно, имеют высокую интенсивность.

Полоса переноса заряда присутствует в электронном спектре любого соединения, однако в ряде случаев она находится в ультрафиолетовой части спектра и не воспринимается нами как окраска. Если разность между энергиями орбиталей лиганда и орбиталей металла сокращается, полоса переноса заряда попадает в видимую часть спектра. Именно переносом заряда объясняется интенсивная окраска перманганата, дихромата, сульфида ртути, пероксокомплексов титана(IV) и многих других соединений с пустыми *d*-орбиталями. В ряде случаев под действием света перенос заряда с орбиталей лиганда на орбитали металла происходит необратимо, т.е. сопровождается химическим процессом. Примером служит фотохимическое разложение галогенидов серебра, лежащее в основе черно-белой фотографии: $Ag^+Br^- \rightarrow Ag^0 + Br^0$.

В электронном спектре перманганата калия наблюдаются четыре полосы, соответствующие переходам электронов с несвязывающих σ-орбиталей (a_1, t_2) и π-орбиталей (e, t_1, t_2), локализованных преимущественно на лиганде, на разрыхляющие орбитали (e^*, t_2''), локализованные на атоме металла (рис. 1.37):

$$\nu_1\text{: Mn}(e^*) \leftarrow \text{O}(t_1),\ 17\,700\ \text{см}^{-1};\quad \nu_2\text{: Mn}(t_2'') \leftarrow \text{O}(t_1),\ 29\,500\ \text{см}^{-1};$$

$$\nu_3\text{: Mn}(e^*) \leftarrow \text{O}(t_2'),\ 30\,300\ \text{см}^{-1};\quad \nu_4\text{: Mn}(t_2'') \leftarrow \text{O}(t_2'),\ 44\,400\ \text{см}^{-1}.$$

Полоса с наименьшей энергией попадает в видимую часть спектра ($\lambda = 10^7/17\,700 = 565$ нм), что соответствует поглощению зеленого света и пропусканию малиново-красного.

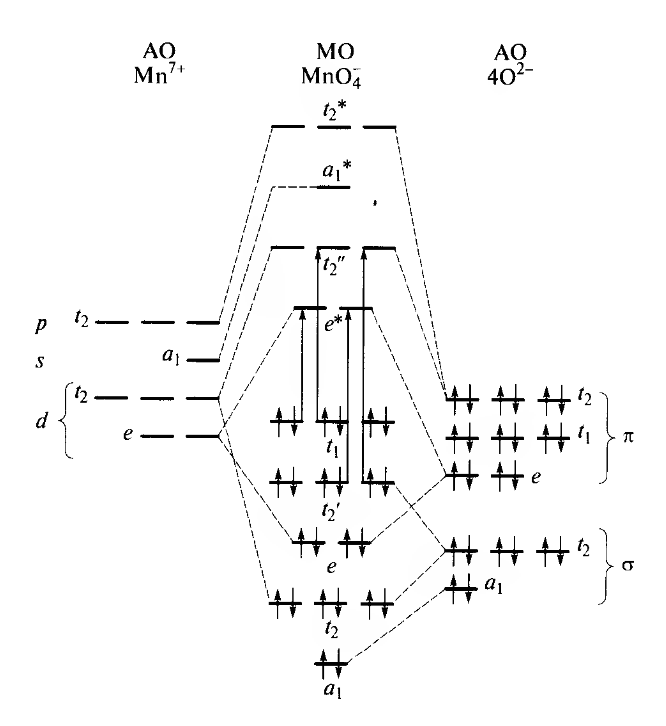


Рис. 1.37. Энергетическая диаграмма тетраэдрического иона MnO_4^- с π-связыванием (переходы электронов показаны стрелками)

1.3. МЕХАНИЗМЫ РЕАКЦИЙ С УЧАСТИЕМ КОМПЛЕКСНЫХ СОЕДИНЕНИЙ

Подавляющее большинство химических процессов протекает как последовательная цепь некоторых элементарных стадий, а уравнение реакции несет лишь информацию о главных конечных продуктах реакции. Эта последовательность элементарных превращений на пути от исходных веществ к продуктам и называется *механизмом реакции*. Промежуточные, обычно неустойчивые соединения, через которые происходит переход от реагентов к продуктам, называют *интермедиатами*. Любой интермедиат имеет определенное время жизни, обычно крайне непродолжительное, вплоть до 10^{-14} с. На энергетическом профиле реакции ему отвечает минимум (рис. 1.38, *а*). Как правило, интермедиаты могут быть зафиксированы в реакционной смеси спектральными методами, и лишь в редких случаях их удается выделить в индивидуальном виде. Поэтому главную информацию о механизме реакции обычно получают через изучение ее кинетики — определяя константы скорости и рассчитывая параметры активации (энтальпию, энтропию, объем). В этом случае механизм — это модель, которая находится в соответствии с кинетическими данными и которая может быть улучшена, дополнена, пересмотрена.

В некоторых реакциях интермедиаты не образуются, а переход от реагентов к продуктам протекает последовательно — один из атомов постепенно удаляется, а другой приближается. В таком случае говорят, что реакция протекает через *переходное состояние*, или *активированный комплекс*; ему соответствует максимум на энергетическом профиле реакции (рис. 1.38, *б*). Активированные комплексы образуются и в том случае, когда реакция проходит через стадию интермедиата (см. рис. 1.38, *а*).

Единая классификация реакций с участием координационных соединений не разработана до сих пор. Условно можно предложить следующую классификацию (рис. 1.39):

1) реакции замещения, присоединения или отщепления лигандов, в результате которых изменяется координационная сфера металла;

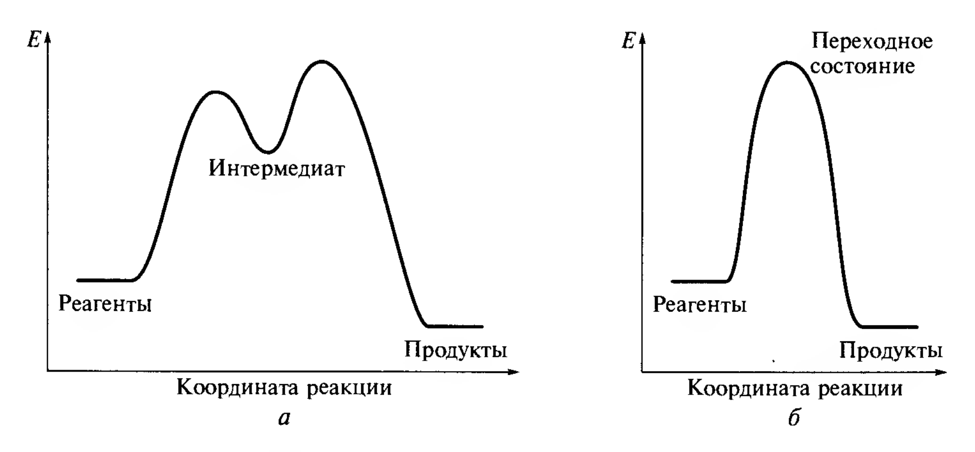


Рис. 1.38. Энергетические профили реакции, протекающей через образование интермедиата (*а*) и переходное состояние (*б*)

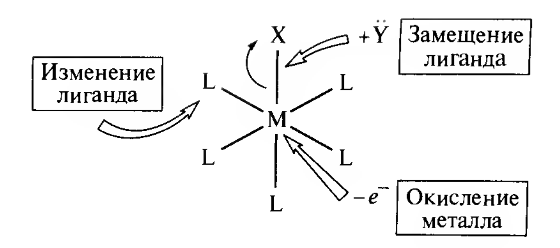


Рис. 1.39. Классификация реакций с участием координационных соединений

2) окислительно-восстановительные реакции, которые связаны с изменением электронной конфигурации металла, но не затрагивают его координационное окружение;

3) реакции координированных лигандов, в результате которых происходит изменение лиганда без изменения координационной сферы комплекса.

Реакции замещения. В широком смысле под *реакциями замещения* понимают процессы замещения одних лигандов в координационной сфере металла другими (рис. 1.40). Такие реакции могут протекать как с изменением степени

Рис. 1.40. Возможные механизмы реакции замещения $MX_nL + L^* \rightarrow MX_nL^* + L$, типы интермедиатов и переходных состояний:

A — ассоциативный механизм; *D* — диссоциативный механизм; *I* — механизм взаимного обмена; I_a — механизм взаимного обмена с ассоциативной активацией; I_d — механизм взаимного обмена с диссоциативной активацией

окисления, так и без ее изменения. Следуя приведенной выше классификации, будем использовать этот термин лишь применительно к реакциям, протекающим без изменения степеней окисления.

Классификация реакций замещения в неорганической химии (см. рис. 1.40) была разработана К. Лэнгфордом и Г. Греем. Она основана на определении так называемого предельного механизма, а не на описании конкретного механизма. Первоначально определяют стехиометрический механизм, затем — внутренний.

Стехиометрический механизм. Это последовательность элементарных стадий при переходе от исходных веществ к продуктам. Он может быть диссоциативным (*D*), ассоциативным (*A*) и обменным (взаимного обмена, *I*). Диссоциативный и ассоциативный процессы представляют собой как бы два предельных случая, прямо противоположных один другому. Оба процесса протекают в две стадии через образование интермедиата.

Диссоциативный (*D*) *механизм.* Двухстадийный процесс в предельном случае протекает через интермедиат с меньшим координационным числом:

$$ML_6 \rightleftarrows [ML_5] + L; \ [ML_5] + Y \longrightarrow ML_5Y$$

Ассоциативный (*A*) *механизм.* Двухстадийный процесс, характеризуется образованием интермедиата с бо́льшим координационным числом:

$$ML_6 + Y \rightleftarrows [ML_6Y]; \ [ML_6Y] \longrightarrow ML_5Y + L$$

Механизм взаимного обмена (*I*). По этому механизму протекает большинство реакций обмена. Процесс одностадийный и не сопровождается образованием интермедиата. В переходном состоянии реагент и уходящая группа связаны с реакционным центром, входят в его ближайшую координационную сферу, и в процессе реакции происходит вытеснение одной группы другой, обмен двух лигандов:

$$ML_6 + Y \rightleftarrows [L \cdots ML_5 \cdots Y] \rightleftarrows ML_5Y + L$$

Переходное состояние представляет собой либо внешнесферный комплекс, либо в случае заряженных лигандов ионную пару $[MX_5L]^+Y^-$.

Внутренний механизм. Этот механизм характеризует процесс замещения лигандов на молекулярном уровне. Он показывает, какой из двух процессов — образование или разрыв связи в переходном состоянии — является лимитирующим. В случае если скорость реакции определяется образованием связи между реакционным центром и реагентом, говорят об *ассоциативной активации*. В противном случае, когда лимитирующим фактором служит разрыв связи между реакционным центром и уходящей группой, процесс протекает с *диссоциативной активацией*. Обращаясь к стехиометрическому механизму, легко заметить, что диссоциативному процессу всегда соответствует диссоциативная активация, ассоциативному — ассоциативная, т. е. понятие о внутреннем механизме оказывается информативным лишь в случае механизма взаимного обмена — он может протекать как с диссоциативной (I_d), так и с ассоциативной (I_a) активацией. В случае механизма взаимного обмена с ассоциативной активацией (I_a) скорость реакции зависит от природы атакующей частицы Y. В переходном состоянии атом металла прочно связан как с уходящей группой, так и с атакующим нуклеофилом. Примером служит процесс замещения атома хлора на атом брома и иода в комплексе платины с диэтилентриамином (dien):

$$[PtCl(dien)]^+ + Y^- \longrightarrow [PtY(dien)]^+ + Cl^-$$

В случае разных атакующих частиц Y = Br, I скорости сильно различаются.

При механизме взаимного обмена с диссоциативной активацией (I_d) скорость реакции не зависит от природы реагента Y. Атакующая и уходящая группы в переходном

состоянии слабо связаны с центральным ионом. По такому механизму протекает замещение воды на аммиак и амин в аквакомплексах многих переходных металлов, например никеля:

$$[Ni(H_2O)_6]^{2+} + Y \longrightarrow [Ni(H_2O)_5Y]^{2+} + H_2O$$

В случае разных атакующих частиц $Y = NH_3$, ру скорости близки.

Исследование механизмов реакций замещения в комплексах многих металлов находится пока на начальной стадии. Исчерпывающая информация получена лишь для плоскоквадратных комплексов платины и октаэдрических комплексов хрома(III) и кобальта(III). Можно считать окончательно установленным, что в большинстве комплексов платины(II) замещение протекает по ассоциативному механизму (A, I_a) через интермедиат или переходное состояние в форме тригональной бипирамиды. Октаэдрические комплексы кобальта(III) реагируют диссоциативно (механизмы D, I_d). Конкретные примеры таких реакций будут рассмотрены при описании химии этих элементов.

Реакции замещения лигандов, протекающие в растворах, широко используют для синтеза разнообразных комплексных соединений:

$$[Ni(H_2O)_6]^{2+} + 6NH_3 + 2I^- = [Ni(NH_3)_6]I_2\downarrow + 6H_2O$$

$$2Cu(acac)_2 + 2CH_3OH + 2OH^- = (acac)Cu(\mu_2\text{-}OCH_3)_2Cu(acac) + 2(acac)^- + 2H_2O$$

Окислительно-восстановительные реакции. Большинство окислительно-восстановительных процессов представляет собой сложную комбинацию отдельных элементарных стадий, на каждой из которых происходит перенос одного или, значительно реже, двух электронов. Одновременный перенос большего числа электронов в растворах невозможен.

Одноэлектронный перенос может протекать по одному из двух механизмов: внешнесферно (путем туннелирования) либо внутрисферно (через мостиковый лиганд). Внутрисферный механизм реализуется в комплексах, содержащих галогениды, гидроксид-ион, карбоксильные группы, способные выступать в качестве мостиков между металлами. Примером служит реакция между ионами пентаамминхлорокобальта(III) и гексааквахрома(II). Процесс можно условно разбить на три стадии: 1) образование гетерометаллического комплекса с мостиковым хлорид-ионом; 2) электронный перенос; 3) распад мостикового комплекса. Образующийся ион $[Co(NH_3)_5]^{2+}$, будучи лабильным, мгновенно превращается в аквакомплекс, а инертный ион $[(H_2O)_5CrCl]^{2+}$ не вступает во взаимодействие с водой:

$$[(H_3N)_5CoCl]^{2+} + [Cr(OH_2)_6]^{2+} \xrightarrow{+5H^+,\ 5H_2O} [Co(OH_2)_6]^{2+} + 5NH_4^+ + [(H_2O)_5CrCl]^{2+}$$

$\downarrow -H_2O$ $\qquad\qquad\qquad\qquad$ $\uparrow +5H^+,\ 6H_2O$

$$[(H_3N)_5Co^{III}\text{–}Cl\cdots Cr^{II}(OH_2)_5]^{4+} \xrightarrow{\text{Электронный перенос}} [(H_3N)_5Co^{II}\cdots Cl\text{–}Cr^{III}(OH_2)_5]^{4+}$$

Если в системе отсутствуют частицы, которые могли бы выступать в роли мостиковых, процесс протекает внешнесферно:

$$[Ru(NH_3)_6]^{2+} + [Co(phen)_3]^{3+} = [Ru(NH_3)_6]^{3+} + [Co(phen)_3]^{2+}$$

Особо необходимо выделить реакции окислительного присоединения и восстановительного элиминирования, которые будут рассмотрены в гл. 6.

Реакции координированных лигандов. В данную группу реакций входят процессы модификации лигандов, координированных ионом металла. Так, дикетонатные комплексы подобно свободным дикетонам можно нитровать, ацилировать, галогенировать. Наиболее интересным и необычным примером реакций координированных лигандов служит *темплатный синтез* — своеобразный метод «сборки» лиганда на ионе металла.

Примерами служат образование фталоцианинов из нитрила фталевой кислоты, протекающее в присутствии ионов меди(II):

и синтез макроциклического основания Шиффа из 2-аминобензальдегида на ионах никеля(II):

В отсутствие металла процесс протекает по другому пути, и в реакционной смеси желаемый продукт присутствует лишь в незначительном количестве. Ион металла выступает в темплатном синтезе в качестве матрицы (темплата), ста-

билизирующей один из продуктов, находящихся в равновесии, и смещающей равновесие в сторону его образования. Например, при взаимодействии реагентов X и Y образуется смесь продуктов A и B, в которой преобладает продукт B, имеющий более низкую энергию. В присутствии иона металла в продуктах реакции преобладает вещество A в виде комплекса с ионом металла (рис. 1.41).

Лабильные и инертные комплексы

Термодинамическая устойчивость частицы определяется изменением энергии Гиббса реакции ее диссоциации либо значением константы устойчивости этого процесса. *Кинетическая устойчивость* показывает, насколько быстро данная частица вступает во взаимодействие с другими частицами или претерпевает распад. Химическая частица считается *инертной*, если она вступает в реакцию с периодом полупревращения более 1 мин. (*Период полупревращения* — время, в течение которого в реакцию вступает половина взятого исходного вещества.) Частицы, реагирующие с более высокой скоростью, называют *лабильными*. Необходимо помнить, что кинетическая и термодинамическая устойчивость не зависят одна от другой. Вещество может иметь высокую константу устойчивости и в то же время быть инертным или, наоборот, лабильным. Некоторые примеры приведены в табл. 1.6.

Таблица 1.6

Константы устойчивости и период полупревращения в реакциях замещения лигандов в цианокомплексах некоторых металлов

Комплекс	Константа устойчивости*	Период полупревращения, мин
$[Ni(CN)_4]^{2-}$	10^{30}	$\ll 1$
$[Hg(CN)_4]^{2-}$	10^{42}	$\ll 1$
$[Fe(CN)_6]^{3-}$	10^{44}	$\gg 1$
$[Fe(CN)_6]^{4-}$	10^{37}	$\gg 1$
$[Pt(CN)_4]^{2-}$	10^{40}	≈ 1

* При температуре 20 °C.

Г. Таубе показал связь кинетической устойчивости октаэдрических комплексов с электронной конфигурацией центрального иона в октаэдрическом поле. Согласно теории Таубе к лабильным относятся комплексы:

- обладающие хотя бы одной вакантной t_{2g}-орбиталью — они могут ее использовать в реакциях по ассоциативному (A, I_a) механизму;
- имеющие хотя бы один электрон на e_g-орбитали — это способствует реакции по диссоциативному (D, I_d) механизму, так как удаление электрона с e_g-орбитали понижает энергию переходного состояния.

Таким образом, к инертным относят октаэдрические комплексы хрома(III) (t_{2g}^3), низкоспиновые комплексы железа(II) (t_{2g}^6) и железа(III) (t_{2g}^5), а также комплексы 4d-, 5d-переходных элементов с числом d-электронов больше двух.

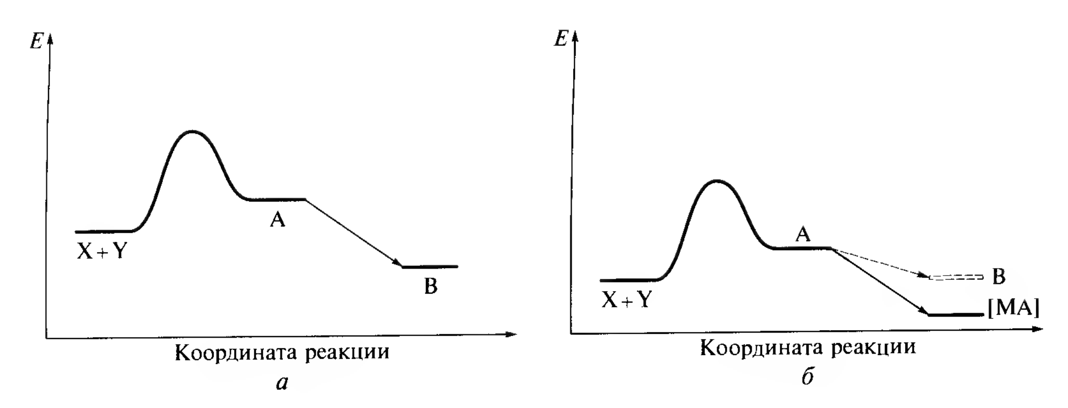
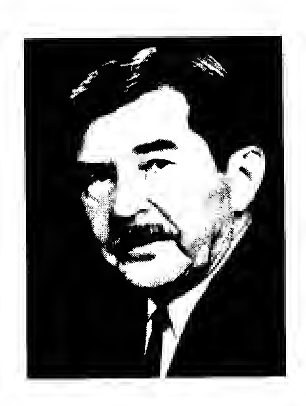


Рис. 1.41. Энергетическая диаграмма взаимодействия соединений X и Y в отсутствие иона металла (*а*) и в его присутствии (*б*)



Генри Таубе (род. 1915)

Американский химик, занимающийся изучением механизмов неорганических реакций. В 1952 г. он обнаружил зависимость между электронной конфигурацией центрального атома и скоростью реакций обмена в гексааквaионах. В 1983 г. был удостоен Нобелевской премии по химии за исследование механизмов окислительно-восстановительных реакций. Занимается изучением комплексов молекулярного азота. С 1962 г. является профессором Стэнфордского университета.

Контрольные вопросы

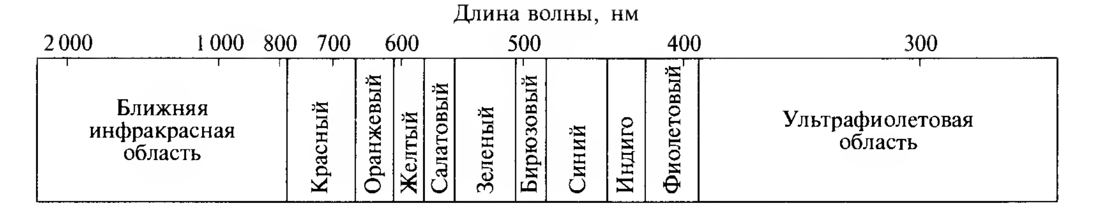
1. Какие из перечисленных соединений: $BaTiO_3$, $LiNbO_3$, $LaCrO_3$, $FeTiO_3$, Na_2WO_4, $CuLa_2O_4$, La_2MgRuO_6 — имеют структуру перовскита? Таблица ионных радиусов приведена в приложении к первому тому. Имейте в виду, что в сложных оксидных фазах в позициях B могут располагаться катионы двух разных металлов.

2. Воспользовавшись теорией кристаллического поля, определите, нормальными или обращенными являются следующие шпинели: $ZnFe_2O_4$, $CoFe_2O_4$, Co_3O_4, Mn_3O_4, $CuRh_2O_4$.

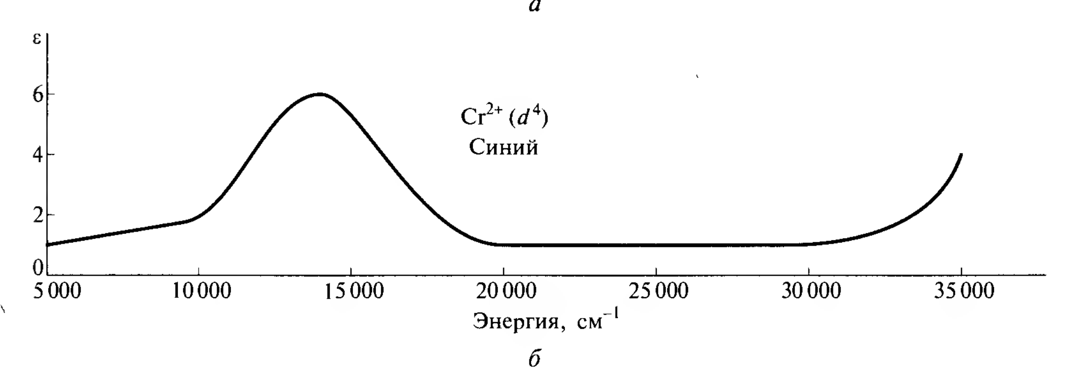
3. Тиоцианат-ион SCN^- имеет два донорных центра: жесткий и мягкий. Предположите, какое строение будут иметь тиоцианатные комплексы кальция и меди(I). Почему не удается получить роданид меди(II)?

4. Спектр акваиона Cr^{2+} (терм основного состояния ^5D) имеет две полосы (рис. 1.42), хотя среди термов ближайших возбужденных состояний нет ни одного с такой же мультиплетностью. Чем это объясняется? Какую окраску имеет этот ион?

5. Используя приведенные значения параметра расщепления Δ_o, рассчитайте энергию стабилизации кристаллическим полем (кДж/моль) для следующих комплексов: а) $[MnCl_6]^{2-}$, Δ_o = 15 000 см$^{-1}$; б) $[Co(H_2O)_6]^{2+}$, Δ_o = 13 000 см$^{-1}$; в) $[CoCl_4]^{2-}$, Δ_o ($[CoCl_6]^{4-}$) = 21 000 см$^{-1}$. Энергию спаривания примите равной 19 000 см$^{-1}$ (1 кДж = = 83,3 см$^{-1}$). Рассчитайте магнитные моменты (спиновую составляющую) комплексов.



а



б

Рис. 1.42. Электромагнитная шкала (*а*); электронный спектр иона $[Cr(H_2O)_6]^{2+}$ (*б*)

6. Используя теорию кристаллического поля, объясните, почему ион CN^- реагирует с ионом гексааквbooжелеза(II) с образованием гексацианоферрата(II), а с ионом гесааквaникеля(II) с образованием тетрацианоникелата(II).

7. Константы равновесия реакций последовательного замещения воды в аквакомплексе меди(II) на аммиак составляют: $K_1 = 2 \cdot 10^4$, $K_2 = 4 \cdot 10^3$, $K_3 = 1 \cdot 10^3$, $K_4 = 2 \cdot 10^2$, $K_5 = 3 \cdot 10^{-1}$, $K_6 \ll 1$. Чем объясняется трудность вхождения пятой и шестой молекул аммиака в координационную сферу меди?

8. Как изменяется жесткость катионов при движении по 3*d*-ряду? Согласуется ли это с порядком изменения констант устойчивости комплексов (ряд Ирвинга—Уильямса; см. рис. 1.34)?

9. Объясните, почему ион гексааквaжелеза(III) бесцветный, а растворы солей железа(III) окрашены.

10. Предложите механизм реакции

$$[Fe(CN)_6]^{3-} + [Co(CN)_5]^{3-} = [Fe(CN)_6]^{4-} + [Co(CN)_5]^{2-}$$

если известно, что введение в раствор роданид-ионов приводит к изменению скорости реакции, а от присутствия аммиака скорость практически не зависит. Предложите объяснение этим фактам.

Глава 2
ХИМИЯ ЭЛЕМЕНТОВ ЧЕТВЕРТОЙ ГРУППЫ

2.1. ОБЩАЯ ХАРАКТЕРИСТИКА

Описание химии *d*-элементов принято начинать с металлов четвертой группы, так как элементы третьей группы, открывающие *d*-ряды, практически ни в одном соединении не содержат *d*-электронов; их химия будет рассмотрена в гл. 9, посвященной лантаноидам. В состав четвертой группы входят титан $_{22}Ti$, цирконий $_{40}Zr$, гафний $_{72}Hf$ и резерфордий $_{104}Rf$.

Первые три металла состоят из нескольких природных изотопов (табл. 2.1), некоторые из них — радиоактивные с большим периодом полураспада; например, для $^{96}_{40}Zr$ период полураспада составляет $3 \cdot 10^{17}$ лет, для $^{174}_{72}Hf$ — $2 \cdot 10^{15}$ лет. Элемент резерфордий в природе не встречается, все его изотопы радиоактивны; период полураспада наиболее долгоживущего изотопа ^{261}Rf 65 с.

Титан был открыт в 1791 г. английским химиком У. Грегором в минерале ильмените $FeTiO_3$. Независимо от него в 1795 г. немецкий химик М. Клапрот обнаружил этот элемент в минерале рутиле TiO_2 и назвал его в честь доолимпийских богов титанов — детей Урана и Геи. Титаны, впоследствии низвергнутые Зевсом в Тартар — царство тьмы, отличались гордыней и необузданностью нравов. Элемент цирконий, также открытый М. Клапротом в 1789 г., получил название от минерала циркона ZrO_2 (в переводе с арабского «золотистый»). Гафний был выделен из циркониевой руды лишь в 1922 г. в лаборатории Н. Бора в Копенгагене голландцем Д. Костером и венгром Г. Хевеши и назван в честь римского поселения Hafnia, находившегося на месте нынешнего Копенгагена. Резерфордий впервые был обнаружен советскими учеными в 1964 г. в продуктах спонтанного деления ядер, а позднее получен в США в циклотроне при бомбардировке изотопа $^{242}_{94}Pu$ ускоренными ядрами неона:

$$^{22}_{10}Ne + ^{242}_{94}Pu \rightarrow ^{260}_{104}Rf + 4\,^{1}_{0}n$$

Советские ученые выступили с инициативой назвать элемент курчатовием в честь академика И. В. Курчатова, возглавлявшего Объединенный институт ядерных исследований в Дубне. Комиссией IUPAC элементу присвоено название резерфордий. Резерфордий является первым элементом, следующим за актиноидами. Его электронная конфигурация $5f^{14}6d^27s^2$ аналогична конфигурации гафния $4f^{14}5d^26s^2$, что подтверждается сходством их химических свойств. Безводный хлорид резерфордия $RfCl_4$ по летучести близок $HfCl_4$ (температура возгонки 313 °C) и намного более летуч, чем тетрахлориды актиноидов (температура кипения выше 1 500 °C). Это позволило чехословацкому ученому И. Зваре отделить атомы резерфордия от актиноидов. Некоторые раз-

Таблица 2.1

Свойства элементов четвертой группы

Свойство	Ti	Zr	Hf
Заряд ядра	22	40	72
Атомная масса	47,867	91,224	178,49
Число стабильных изотопов	5	5	6
Электронная конфигурация в основном состоянии	$[Ar]3d^24s^2$	$[Kr]4d^25s^2$	$[Xe]4f^{14}5d^26s^2$
Энергия ионизации, кДж/моль:			
первая	658,99	639,70	658,03
вторая	1312,2	1264,0	1437,6
третья	2653,3	2219,2	2248,1
четвертая	4177,8	3319,1	3213,0
Сечение захвата тепловых нейтронов, барн	4	0,18	105
Металлический радиус*, нм	0,146	0,160	0,159
Ионный радиус**, нм:			
M(IV)	0,0745	0,086	0,085
M(III)	0,081	—	—
M(II)	0,100	—	—
Электроотрицательность:			
по Полингу	1,54	1,33	1,30
по Оллреду—Рохову	1,32	1,22	1,23
Степень окисления***	(–1), 0, (2), 3, 4	(–1), 0, (1), (2), (3), 4	(–1), 0, (1), (2), (3), 4

* Для координационного числа 12.

** Для координационного числа 6.

*** В скобках указаны неустойчивые степени окисления.

личия в свойствах резерфордия и других элементов 4-й группы* (низкая устойчивость фторидных комплексов $[RfF_6]^{2-}$) объясняются релятивистским эффектом, который еще сильнее сказывается на химии элемента 105 дубния.

В основном состоянии атомы элементов четвертой группы имеют электронную конфигурацию $(n-1)d^2ns^2$ (см. табл. 2.1). Суммарная энергия ионизации при переходе от титана к цирконию заметно снижается, что обусловлено уменьшением энергии связи *ns*-электронов с ядром; затем существенно не меняется. Лишь первый из элементов группы — титан проявляет высокую химическую активность.

Увеличение числа электронных слоев приводит к заметному росту атомных радиусов при переходе от титана к цирконию. Однако дальнейший рост атомного радиуса, связанный с появлением у атома гафния электронов на шестом

* *Nagame Y.* // J. Nucl. Radiochem. Sci. — 2005. — V. 6. — P. A21.

энергетическом уровне, практически полностью нивелируется сжатием электронных слоев при заполнении 4*f*-оболочки (лантаноидное сжатие), вследствие чего атомные, а также ионные радиусы циркония и гафния практически совпадают (см. табл. 2.1). Это приводит к значительному сходству свойств соединений этих элементов и определяет трудность их разделения.

Для элементов четвертой группы наиболее характерна степень окисления +4, при этом высокие энергии ионизации четырех электронов компенсируются энергией образующихся связей и энергией кристаллической решетки. Вместе с тем подавляющее большинство соединений элементов четвертой группы (за исключением фторидов и оксидов) ковалентные, в них отсутствуют ионы M^{4+}. По мере роста атомного радиуса степень ионности соединений аналогичного состава несколько увеличивается, возрастают температуры плавления и кипения, повышается устойчивость к гидролизу. Так, фторид титана(IV) необратимо разлагается водой, а аналогичные фториды циркония и гафния могут быть выделены из водных растворов в виде гидратов. Тригидраты фторидов циркония и гафния при медленном нагревании в токе азота отщепляют воду, превращаясь в безводные фториды.

В ряду Ti—Zr—Hf устойчивость соединений с высшей степенью окисления возрастает. Так, для титана устойчивы оксиды TiO, Ti_2O_3, TiO_2 и фториды TiF_2, TiF_3, TiF_4, а для циркония и гафния — только диоксиды ZrO_2, HfO_2 и тетрафториды ZrF_4, HfF_4. Образование химических соединений из простых веществ сопровождается затратой энергии на разрыв связей в исходных веществах и выделением энергии при образовании новых химических связей. Например, при получении MF_2, MF_3, MF_4 из простых веществ затраты энергии на атомизацию металла и разрыв связей в молекуле F_2 одни и те же. С увеличением порядкового номера элемента энтальпии атомизации (см. далее табл. 2.3) возрастают и могут быть скомпенсированы за счет образования большего числа связей M—F. Таким образом, наиболее характерными становятся фториды элемента в высшей степени окисления. Для германия, олова и свинца, которые в короткопериодном варианте Периодической таблицы находятся в одной группе с титаном, цирконием и гафнием, устойчивость степеней окисления изменяется в противоположном направлении: высшая степень окисления наиболее стабильна у германия. Это объясняют действием релятивистского эффекта (см. т. 2, гл. 5).

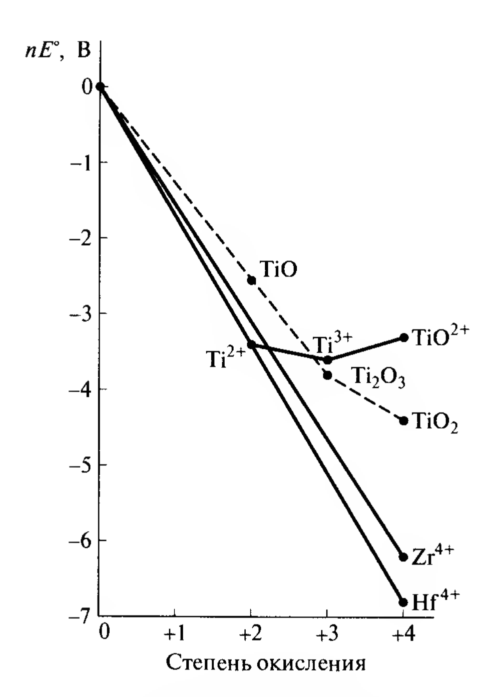


Рис. 2.1. Диаграмма Фроста для элементов четвертой группы при pH 0 (сплошные линии) и pH 14 (пунктирная линия)

Склонность к проявлению низких степеней окисления +2, +3 у титана выше, чем у его тяжелых аналогов (рис. 2.1). Соединения титана(III) в виде аквaионов

присутствуют в кислых водных растворах, из которых выделены соответствующие сульфаты и галогениды. Соединения циркония(III) и гафния(III) в водных растворах не существуют, так как легко окисляются водой. С понижением степени окисления усиливаются основные и восстановительные свойства соответствующих соединений; например, гидроксид титана $Ti(OH)_3$ оказывается более сильным основанием, чем гидратированный оксид титана(IV).

Координационные числа и пространственное строение комплексных соединений определяются электронной конфигурацией, размерами, стерическими и электронными взаимодействиями центрального атома металла и лигандов. Для титана типично координационное число 6 и, реже, 4; в соединениях циркония и гафния часто наблюдаются координационные числа 7 и 8 (табл. 2.2).

Атомы элементов четвертой группы подобно другим переходным металлам активно используют *d*-орбитали для образования химических связей. Большие атомные радиусы и гибридизация *s*-, *p*-, *d*-орбиталей обусловливают возможность образования комплексов циркония и гафния с высокими координационными числами. Так, образование комплексов с координационным числом 9 можно представить как результат гибридного перекрывания одной *s*-, трех *p*- и пяти *d*-орбиталей металла с последующим заполнением их лигандами (d^5sp^3-гибридизация). Во фторидном комплексе $[ZrF_8]^{4-}$, имеющем форму двухшапоч-

Таблица 2.2

Степени окисления, электронные конфигурации, координационные числа и геометрия соединений элементов четвертой группы

Степень окисления	Электронная конфигурация	Координационное число	Геометрия	Примеры ионов и соединений	
				титана	циркония, гафния
–1	d^5	6	Октаэдр	$[Ti(bipy)_3]^-$	$[Zr(bipy)_3]^-$
0	d^4	6	Октаэдр	$Ti(CO)_6$*	—
+2	d^2	6	Октаэдр	TiO, $TiCl_2$	—
+3	d^1	6	Октаэдр	$[Ti(H_2O)_6]^{3+}$	ZrI_3
+4	d^0	4	Тетраэдр	$TiCl_4$	$ZrCl_4$(г.)
		6	Октаэдр	$[TiF_6]^{2-}$ $CaTiO_3$	$[ZrF_6]^{2-}$
		7	Пентагональная бипирамида	$[TiO(C_2O_4)_3]^{4-}$	$(NH_4)_3[ZrF_7]$, ZrO_2
		8	Квадратная антипризма	—	$[Zr(acac)_4]$
		8	Двухшапочная тригональная призма	—	$[ZrF_8]^{4-}$, $[HfF_8]^{4-}$
		8	Додекаэдр	$Ti(NO_3)_4$	$[Zr(C_2O_4)_4]^{4-}$

* Получен конденсацией паров Ti и CO в матрице инертного газа при температуре 10—15 K.

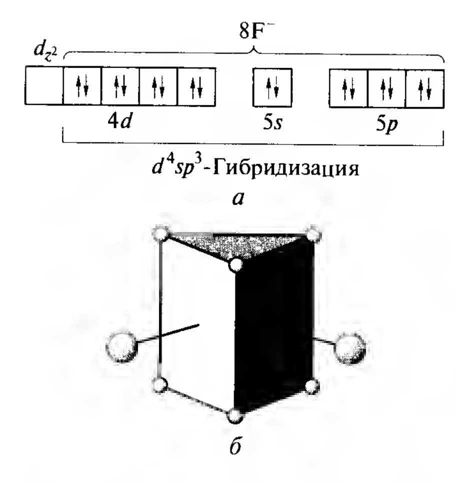


Рис. 2.2. Схема образования комплекса $[ZrF_8]^{4-}$ по методу валентных связей (*а*) и его строение (*б*)

ной тригональной призмы, в гибридизации не принимает участие d_{z^2}-орбиталь, ей соответствует несвязывающая молекулярная орбиталь (рис. 2.2); это отвечает d^4sp^3-гибридизации. В качестве лигандов могут выступать и другие неорганические ионы (сульфат-, нитрат-, роданид- и др.), а также органические молекулы — бипиридил (bipy), этилендиамин (en) и др. (см. табл. 2.2). Благодаря комплексообразованию гидроксид титана(IV) $TiO_2 \cdot xH_2O$ хорошо растворяется в уксусной и винной кислотах, присутствие которых препятствует гидролизу солей титана. Хелатные комплексы циркония(IV) с бидентатными кислороддонорными лигандами, например ацетилацетоном, стабильны и легко переходят в газовую фазу, что позволяет использовать их для нанесения термостойких пленок оксида циркония.

В состояниях с низкими степенями окисления, особенно в случае циркония и гафния, наблюдается перекрывание 4*d*- или 5*d*-орбиталей, приводящее к возникновению кластеров со связями металл—металл, например хлорида ZrCl, со слоистой графитоподобной структурой.

Известны и металлоорганические соединения, например циклопентадиенильные комплексы $M(cp)_2Cl_2$. Эти вещества летучи, растворяются в неполярных растворителях, легко разрушаются на воздухе. В водных растворах происходит разрыв связи Ti—Cl и образование оксопроизводных $[(\eta_5\text{-}cp)_2Ti(H_2O)—O—(H_2O)Ti(\eta_5\text{-}cp)_2]^{2+}$.

2.2. НАХОЖДЕНИЕ В ПРИРОДЕ, ПОЛУЧЕНИЕ И ПРИМЕНЕНИЕ ПРОСТЫХ ВЕЩЕСТВ

Нахождение в природе. Из металлов четвертой группы в природе наиболее распространен титан (0,63 мас. %), он занимает девятое место среди всех элементов. Цирконий (0,016 мас. %) и гафний ($3 \cdot 10^{-4}$ мас. %) существенно уступают титану по распространенности и относятся к числу редких. Все нерадиоактивные элементы четвертой группы в природе встречаются исключительно в виде соединений. Из минералов титана наибольшее значение имеют рутил TiO_2, ильменит $FeTiO_3$, перовскит $CaTiO_3$, из минералов циркония — бадделеит ZrO_2 и циркон $ZrSiO_4$. Гафний относится к рассеянным элементам, практически не образует самостоятельных минералов*, встречаясь исключительно в виде примеси к соединениям циркония.

Получение. Простые вещества получают металлотермическим восстановлением хлоридов, фторидов или фторидных комплексов. В качестве восстановителя обычно используют магний, кальций или натрий:

* Существует минерал гафнон $HfSiO_4$ в сростках с цирконом $ZrSiO_4$.

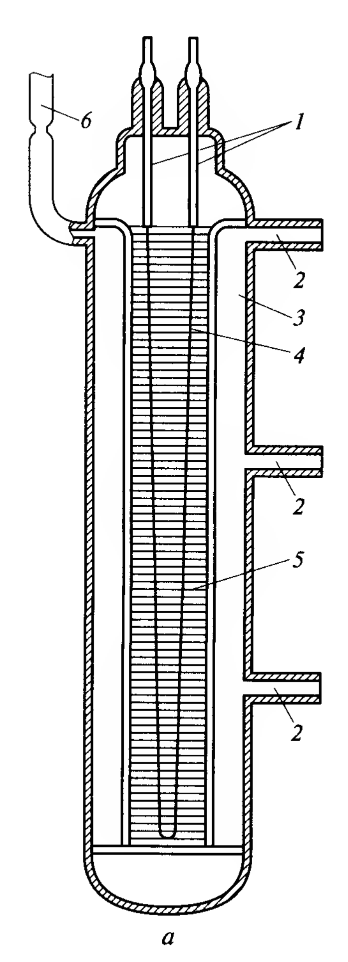
$$MCl_4 + 2Mg \xrightarrow{900\,^\circ C} M + 2MgCl_2 \quad (M = Ti, Zr, Hf)$$

$$MF_4 + 2Ca \xrightarrow{850\,^\circ C} M + 2CaF_2 \quad (M = Zr, Hf)$$

$$K_2[MF_6] + 4Na \xrightarrow{750\,^\circ C} M + 4NaF + 2KF \quad (M = Zr, Hf)$$

Восстановление протекает ступенчато, через стадии образования низших галогенидов.

Возникает вопрос: почему восстановлению подвергают хлориды элементов, а не их оксиды, которые к тому же встречаются в природе. Это объясняется тем, что высшие оксиды титана, циркония и гафния — тугоплавкие кристаллические вещества, характеризующиеся высокой энергией кристаллической решетки и низкой химической активностью. Так, водород при температуре 900 °С восстанавливает TiO_2 лишь до Ti_3O_5. Продукт реакции металлотермии с участием Na, Mg, Ca содержит примеси интерметаллидов и низших оксидов.



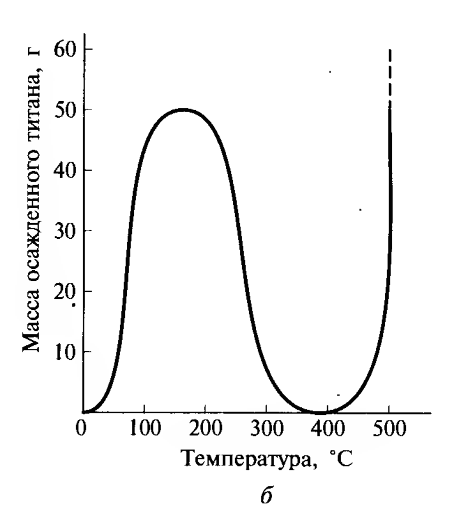


Рис. 2.3. Схема реактора (*а*) для иодидного рафинирования титана (*1* — подвод тока; *2* — трубка для ввода титановой губки и иода; *3* — стенка сосуда; *4* — нагреваемая проволока; *5* — решетка для поддержания титановой губки; *6* — вакуумный вывод); зависимость скорости осаждения титана на вольфрамовой нити от температуры реактора (*б*)

Поскольку при высоких температурах титан, цирконий и гафний взаимодействуют с кислородом и азотом, процесс проводят в атмосфере аргона или гелия. Металл при этом получают в виде пористой массы — губки, содержащей примеси непрореагировавшего восстановителя (магния, кальция) и образовавшихся солей. Его очищают обработкой слабым (1%-м) раствором соляной кислоты или нагреванием в вакууме, при этом летучие металлы (магний, натрий) и галогениды переходят в пар. Очищенную губку переплавляют в слиток в электродуговых печах.

Для получения высокочистых металлов с содержанием примесей менее 0,1 % используют метод иодидного рафинирования, предложенный нидерландским химиком А. ван Аркелем в 1925 г. (рис. 2.3, *а*). Неочищенный металл нагревают в вакуумированном сосуде с небольшим количеством иода. Пары образующегося при этом галогенида:

$$Ti(тв.) + 2I_2(г.) \xrightleftharpoons{200\,^\circ C} TiI_4\ (г.)$$

соприкасаются с раскаленной до 1 400 °С титановой (вольфрамовой) нитью и разлагаются. Титан осаждается на нити в виде крупных кристаллов, а выделившийся иод вступает в реакцию с новыми порциями металла. В ходе процесса иод практически не расходуется, а выполняет роль переносчика металла из холодной зоны в горячую. Такие процессы называют *химическими транспортными реакциями.*

Интересно, что скорость осаждения титана на нити немонотонно зависит от температуры стенок реактора (рис. 2.3, *б*). Она достигает максимума при температуре 200 °С, при дальнейшем нагревании резко падает, при 400 °С становясь практически равной нулю, и возвращается к прежним значениям лишь около 520 °С. Это объясняется образованием различных веществ. При низких температурах взаимодействие титана с иодом приводит к образованию тетраиодида TiI_4, обладающего высокой летучестью. При температуре выше 300 °С образуется дииодид TiI_2, имеющий гораздо более низкую летучесть, которая становится существенной лишь при температуре выше 500 °С.

Применение. Титан благодаря легкости (плотность титана вдвое меньше плотности стали), термической, механической и коррозионной стойкости — важный конструкционный материал. Он химически устойчив в морской воде, растворах щелочей, а при температуре 300—350 °С титановые сплавы в 10 раз прочнее алюминиевых. Введение в титан и цирконий легирующих добавок придает металлам ценные механические свойства. Например, прочность и стойкость к растрескиванию титановых сплавов, содержащих 3—6 % алюминия, почти втрое выше, чем технического титана, а их коррозионная стойкость в 15 раз больше, чем нержавеющей стали. Из титана изготавливают корпуса и детали самолетов, ракет, подводных лодок, газотурбинных двигателей, химических реакторов. Он хорошо вживляется в организм человека, поэтому из него делают протезы. Цирконий, очищенный от гафния, ввиду малого сечения захвата нейтронов, применяется в атомном реакторостроении в качестве оболочек тепловыделяющих элементов (твэлов), содержащих ядерное топливо (уран, плутоний и т.д.). Гафний в отличие от циркония имеет большое сечение захвата тепловых нейтронов и используется как поглотитель нейтронов для контроля мощности ядерных реакторов энергетических установок, например, атомных подводных лодок.

Цирконий и гафний служат легирующими добавками к титановым, вольфрамовым, железоникелевым суперсплавам, сохраняющим высокую механическую прочность и коррозионную стойкость при температурах выше 1 000 °С. Они находят применение в качестве материалов в химическом машиностроении, самолетостроении, электронике (вакуумные вводы, экраны, геттеры и т.д.). Карбиды и нитриды циркония и гафния начинают конкурировать с карбидами ниобия, тантала и вольфрама в качестве износостойких твердых материалов для наконечников сверл, буров и рабочих поверхностей режущего инструмента. Твердые растворы на основе карбидов тантала и гафния имеют температуру плавления около 4 200 °С, рекордную по тугоплавкости.

Химическая технология титана, циркония и гафния

Переработка рутила TiO_2 и ильменита $FeTiO_3$. Рутиловые и ильменитовые руды обычно содержат значительные количества магнетита Fe_3O_4, от которого их очищают методом магнитной сепарации, используя ферромагнетизм этого оксида. Вскрытие обогащенного концентрата с целью получения $TiCl_4$ осуществляют хлорированием в присутствии углерода:

$$TiO_2 + 2Cl_2 + 2C \xrightarrow{900\,^\circ C} TiCl_4 + 2CO$$

$$2FeTiO_3 + 7Cl_2 + 6C \xrightarrow{900\,^\circ C} 2TiCl_4 + 2FeCl_3 + 6CO$$

Образующиеся при этом хлориды имеют разные температуры кипения, что позволяет разделить их. Для полной очистки тетрахлорида титана от примеси хлорида железа(III) смесь пропускают через колонку с твердым хлоридом натрия, который поглощает $FeCl_3$, переводя его в нелетучий тетрахлороферрат(III) $Na[FeCl_4]$, или через активированный уголь, полностью задерживающий $FeCl_3$.

Для получения оксида титана(IV) прибегают к кислотному вскрытию ильменита, которое проводят, обрабатывая концентрат руды горячей концентрированной серной кислотой:

$$2FeTiO_3 + 6H_2SO_4(\text{конц.}) \xrightarrow{150\,^\circ C} Fe_2(SO_4)_3 + 2TiOSO_4 + SO_2\uparrow + 6H_2O$$

В результате сильноэкзотермической реакции масса самопроизвольно разогревается. При выщелачивании образовавшихся продуктов горячей водой значительная часть титана выпадает в осадок в виде титановой кислоты, а практически все железо остается в растворе:

$$TiOSO_4 + (x+1)H_2O \xrightarrow{90\,^\circ C} TiO_2\cdot xH_2O\downarrow + H_2SO_4$$

Выделившийся осадок отфильтровывают, промывают водой и прокаливают при температуре 800 °С:

$$TiO_2\cdot xH_2O \overset{t}{=} TiO_2 + xH_2O$$

Лишь незначительное количество гидроксида железа(III) выводится из раствора вместе с титановой кислотой вследствие адсорбции. Для полного удаления примеси железа (это необходимо, например, при производстве титановых

белил) в раствор добавляют железные опилки в количестве, необходимом для восстановления Fe^{3+} в Fe^{2+}:

$$Fe_2(SO_4)_3 + Fe = 3FeSO_4$$

Осадок гидроксида железа(II) в отличие от гидроксида железа(III) в кислой среде не образуется.

Оксид титана также можно получить при окислении тетрахлорида титана кислородом:

$$TiCl_4 + O_2 \xrightarrow{1\,000\,^\circ C} TiO_2 + 2Cl_2$$

Переработка циркона $ZrSiO_4$. Циркон представляет собой островной ортосиликат (рис. 2.4), в котором примерно 1 % атомов циркония замещены на гафний. Этот минерал обладает прочной кристаллической решеткой, что делает его устойчивым даже к концентрированным растворам кислот. Для перевода содержащихся в нем циркония и гафния в раствор используют несколько методов.

1. *Карбонатный метод* — спекание с содой:

$$ZrSiO_4 + 3Na_2CO_3 \xrightarrow{1\,000\,^\circ C} Na_2ZrO_3 + Na_4SiO_4 + 3CO_2\uparrow$$

При недостатке соды возможно образование цирконосиликата:

$$ZrSiO_4 + Na_2ZrO_3 = Na_2ZrSiO_5 + ZrO_2$$

При выщелачивании пека кислотой цирконаты переходят в раствор в форме солей цирконила ($ZrOCl_2$), а кремний выделяется в виде осадка кремниевых кислот.

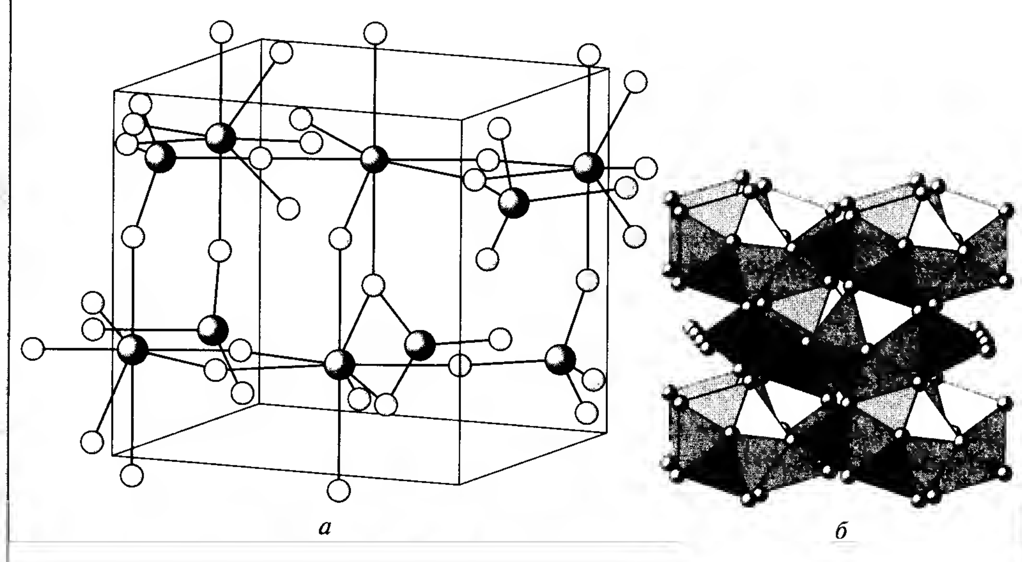


Рис. 2.4. Строение циркона:

а — кристаллическая решетка; *б* — представление в форме полиэдров

2. *Щелочной метод* — сплавление с щелочами:

$$ZrSiO_4 + 6NaOH \xrightarrow{500\,^\circ C} Na_2ZrO_3 + Na_4SiO_4 + 3H_2O\uparrow$$

Измельченный плав выщелачивают соляной кислотой.

3. *Фторидный метод* — спекание с фторосиликатами:

$$ZrSiO_4 + K_2SiF_6 \xrightarrow{700\,^\circ C} K_2ZrF_6 + 2SiO_2$$

При обработке горячей водой фтороцирконат растворяется, что позволяет отделить его от кремнезема.

4. *Хлоридный метод* — хлорирование в присутствии углерода:

$$ZrSiO_4 + 4Cl_2 + 4C \xrightarrow{900\,^\circ C} ZrCl_4 + SiCl_4 + 4CO$$

2.3. ФИЗИЧЕСКИЕ СВОЙСТВА ПРОСТЫХ ВЕЩЕСТВ

Титан, цирконий и гафний в виде слитков — твердые серебристо-белые металлы, ковкие и пластичные, хорошо поддаются механической обработке. Однако даже незначительная доля примесей резко изменяет их механические свойства (пластичность, ковкость, прочность на разрыв, твердость), делая их

Таблица 2.3

Свойства металлов четвертой группы

Свойство	Ti	Zr	Hf
Температура плавления, °C	1 667	1 857	2 230
Температура кипения, °C	3 285	4 200	5 200
Энтальпия плавления, кДж/моль	20,9	23,0	25,5
Энтальпия испарения, кДж/моль	428,9	581,6	661,1
Энтальпия атомизации, кДж/моль	469,9	608,8	619,2
Плотность*, г/см^3	4,54	6,51	13,31
Электрическое сопротивление**, мкОм · см	42,0	42,1	35,1
Модуль Юнга, ГПа	120,2	98,0	141,0
Стандартный электродный потенциал $E(ЭO^{2+}/Э^0)$, В	−0,88	−1,57	−1,70
Тип кристаллической решетки*	Гексагональная	Гексагональная	Гексагональная
Температура перехода гексагональной решетки в кубическую, °C	885	862	1 740

* При температуре 25 °C.

** При температуре 20 °C.

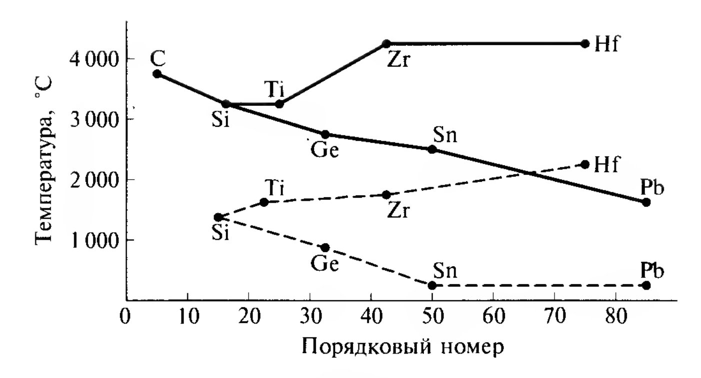


Рис. 2.5. Зависимость температуры плавления (пунктирные линии) и температуры кипения (сплошные линии) простых веществ 4-й и 14-й групп от порядкового номера

более твердыми и хрупкими. Среди тугоплавких металлов титан — один из наиболее легких. Из-за практически одинаковых атомных радиусов отношение плотностей гафния и циркония близко к 2, т.е. примерно равно отношению их атомных масс.

Титан, цирконий и гафний имеют гексагональную плотноупакованную структуру, которая при высоких температурах трансформируется в кубическую объемно-центрированную. Высокие температуры плавления, а также сравнительно низкая электропроводность (в 10 раз меньше, чем у алюминия) объясняются взаимодействием частично заполненных электронами *d*-орбиталей, которые вносят ковалентный вклад в металлическую связь, увеличивая прочность кристаллической решетки. Упрочнение химической связи по мере усиления перекрывания *d*-орбиталей приводит к увеличению температур и энтальпий плавления, кипения, а также энтальпий атомизации (табл. 2.3) при движении вниз по группе. В этом состоит принципиальное отличие переходных элементов от *p*-металлов, содержащих равное число валентных электронов: германия, олова и свинца. Из-за отсутствия *d*—*d*-перекрывания они отличаются низкими температурами плавления и кипения и энтальпиями атомизации (рис. 2.5).

2.4. ХИМИЧЕСКИЕ СВОЙСТВА ПРОСТЫХ ВЕЩЕСТВ

При обычной температуре титан, цирконий и гафний в компактном виде (т.е. в форме слитков, толстой проволоки и т.д.) на воздухе коррозионно устойчивы. Например, титан в противоположность сплавам на основе железа не ржавеет даже в морской воде. Это объясняется образованием на поверхности тонкой, но сплошной и плотной защитной пленки оксида. При нагревании пленка разрушается, и активность металлов заметно возрастает. Так, в атмосфере кислорода компактные металлы загораются лишь при температуре белого каления (1 000 °С), превращаясь в порошки оксидов MO_2. Реакции с азотом и водородом протекают примерно при тех же температурах, но гораздо медленнее, при этом образуются нитриды MN и гидриды MH_x ($x = 1 - 4$). Площадь поверхности металла существенно влияет на скорость реакций окис-

ления: тонкие стружки титана, циркония и гафния ярко вспыхивают при внесении в пламя, а очень мелкие порошки пирофорны — на воздухе самовоспламеняются. Циркониевая пыль, состоящая из частиц размером менее 10 мкм, на воздухе может взрываться. Это необходимо учитывать при механической обработке металлов.

Реакция с галогенами начинается при слабом нагревании и, как правило, сопровождается выделением значительного количества теплоты, при этом всегда образуются тетрагалогениды MX_4. Лишь взаимодействие с иодом требует более высоких (200 °С) температур.

Все три металла имеют отрицательные стандартные электродные потенциалы (см. табл. 2.3) и должны выделять водород из воды, поскольку $E^\circ_{298}(H^+/H_2)$ при pH 7 равен –0,414 В. Однако образование защитного оксидного слоя кинетически тормозит реакцию

$$M + 2H_2O = MO_2 + 2H_2$$

которая с заметной скоростью протекает лишь при высоких (более 800 °С) температурах.

В отличие от циркония и гафния титан при нагревании реагирует с соляной и разбавленной серной кислотами с выделением водорода и образованием солей титана(III) ($E^\circ_{298}(Ti^{3+}/Ti^0)$ = –1,21 В):

$$2Ti + 6HCl = 2TiCl_3 + 3H_2\uparrow$$

Взаимодействие с соляной кислотой протекает гораздо энергичнее, чем с серной кислотой такой же концентрации, что объясняется образованием растворимых хлоридных комплексов.

Титан растворяется также в концентрированной плавиковой кислоте с образованием зеленых растворов. Высказано предположение, что ионы Ti^{3+} под действием фторид-ионов диспропорционируют*:

$$2Ti^{3+} + 6F^- \longrightarrow [TiF_6]^{2-} + Ti^{2+}$$

а зеленая окраска обусловлена неустойчивыми аквакомплексами титана(II):

$$2Ti + 6HF = [TiF_6]^{2-} + Ti^{2+} + 3H_2\uparrow$$

На воздухе раствор медленно окисляется, становясь сначала красно-бурым (Ti(III)), а затем обесцвечиваясь (Ti(IV)). Суммарная реакция, таким образом, имеет вид

$$Ti + 6HF + O_2 = H_2[TiF_6] + 2H_2O$$

Крайне медленно титан растворяется в разбавленной и концентрированной азотной кислоте, а также в царской водке — протеканию реакции препятствует образование на поверхности металла слоя β-титановой кислоты. При взаимодействии с олеумом образуется сульфат титана(IV) и выделяется сернистый газ:

$$Ti + 4H_2S_2O_7 = Ti(SO_4)_2 + 2SO_2\uparrow + 4H_2SO_4$$

При нагревании порошок титана медленно растворяется в концентрированных растворах и расплавах щелочей:

---

* *Kölle U., Kölle P.* // Angew. Chem. Int. Ed. — 2003. — V. 42. — P. 4540.

$$Ti + 2NaOH + H_2O = Na_2TiO_3 + 2H_2\uparrow$$

Цирконий и особенно гафний гораздо более устойчивы к окислению кислотами по сравнению с титаном. Они не реагируют ни с одной из разбавленных кислот за исключением плавиковой. При выдерживании гафниевой фольги в дымящей азотной кислоте при температуре 35 °С скорость коррозии составляет 0,0112 мм в год. Оба металла (цирконий и гафний) энергично реагируют лишь со смесью азотной и плавиковой кислот:

$$3M + 4HNO_3 + 21HX = 3H_3[MX_7] + 4NO\uparrow + 8H_2O$$

Медленнее протекает взаимодействие циркония и гафния с плавиковой кислотой и концентрированной серной кислотой:

$$M + 7HF = H_3[MF_7] + 2H_2\uparrow$$

$$M + 5H_2SO_4 = H_2[M(SO_4)_3] + 2SO_2\uparrow + 4H_2O$$

Концентрированная HNO_3 повышает коррозионную стойкость металлов, способствуя образованию защитной пленки.

Цирконий и гафний в противоположность титану с щелочами не реагируют. Особенно устойчив гафний: коррозия металла не наблюдается даже в кипящем расплаве гидроксида натрия в присутствии пероксида натрия.

2.5. ОКСИДЫ ЭЛЕМЕНТОВ ЧЕТВЕРТОЙ ГРУППЫ

Диоксиды $ЭО_2$. В настоящее время известно несколько оксидов титана, начиная от низших, например Ti_6O, Ti_3O, представляющих собой твердые растворы кислорода в титане, до высшего TiO_2. В целом для металлов четвертой группы наиболее характерны диоксиды MO_2 (табл. 2.4).

Диоксид титана TiO_2 существует в виде трех полиморфных модификаций: рутила, анатаза и брукита, которые встречаются в природе в виде минералов. Брукит и анатаз относятся к низкотемпературным модификациям оксида титана и при нагревании выше 850 °С превращаются в термодинамически более

Таблица 2.4

Свойства диоксидов элементов четвертой группы

Оксид	Тип структуры	Стандартная энтальпия образования, кДж/моль	Температура плавления, °С	Плотность, г/см³
TiO_2 (рутил)	Тетрагональная	–944	1 870	4,2—4,6
TiO_2 (анатаз)	»	–938	—	3,8—4,0
TiO_2 (брукит)	Ромбическая	—	—	4,1
ZrO_2	Кубическая; тип CaF_2; устойчива выше 2 200 °С	–1 100	2 700	6,3
HfO_2	Кубическая; тип CaF_2; устойчива выше 2 700 °С	–1 117	2 780	9,7

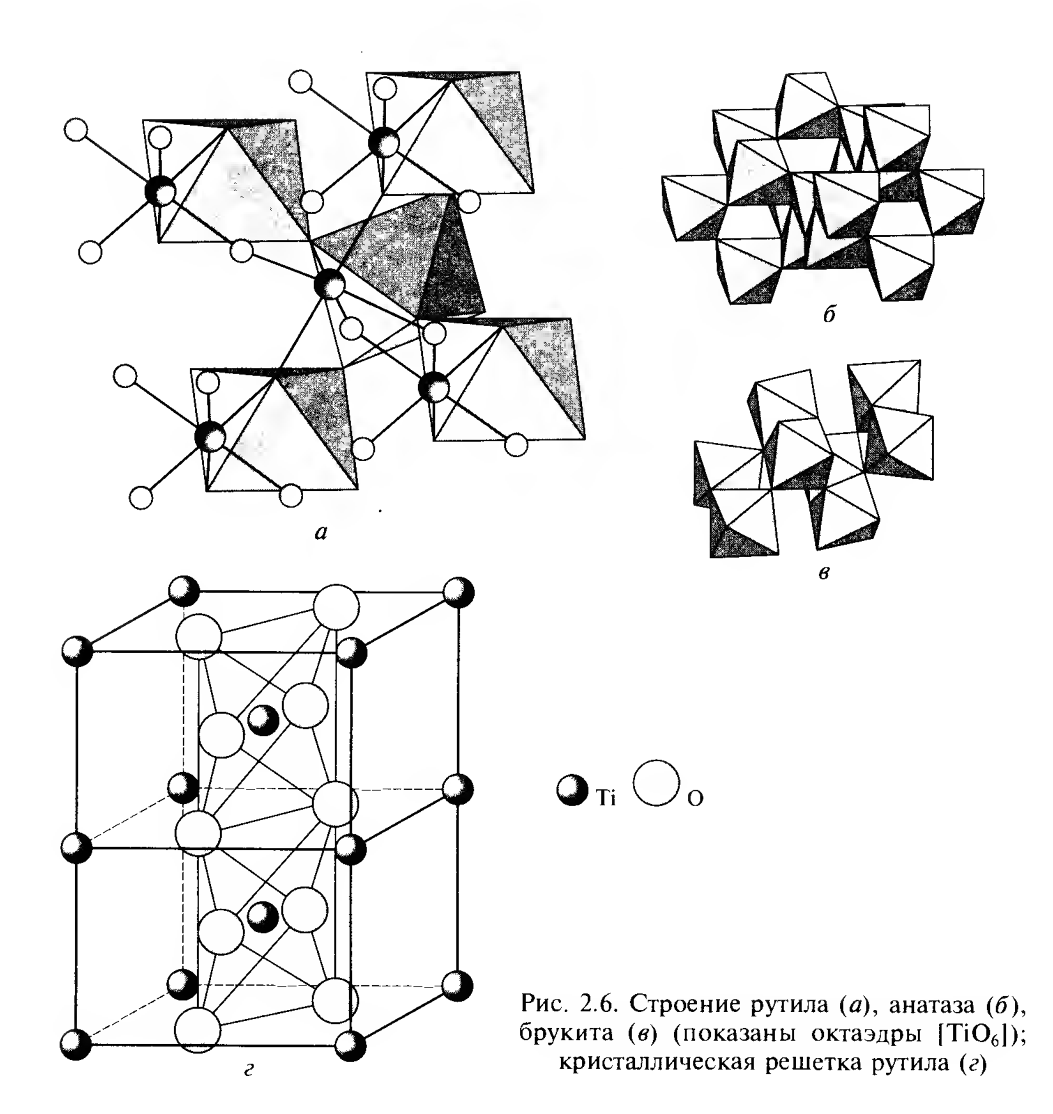


Рис. 2.6. Строение рутила (*а*), анатаза (*б*), брукита (*в*) (показаны октаэдры $[TiO_6]$); кристаллическая решетка рутила (*г*)

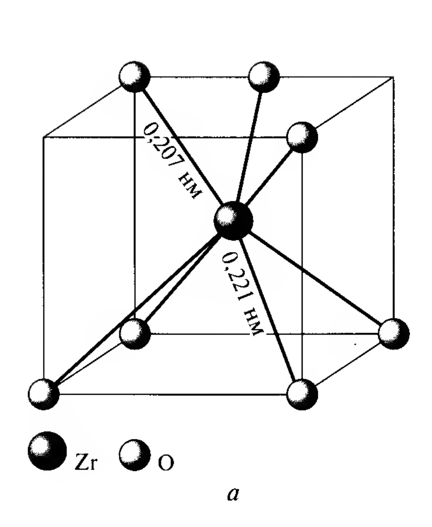
устойчивый рутил. Структура всех трех модификаций построена из кислородных октаэдров $[TiO_6]$, в центрах которых находятся атомы титана. В случае рутила октаэдры имеют по два, анатаза — по четыре, брукита — по три общих ребра (рис. 2.6). Сочленение по ребрам приводит к искажению кислородных октаэдров и уменьшению плотности модификаций TiO_2.

Известны также две модификации высокого давления: ромбическая (4 000 атм, 1 000 °С) и гексагональная (> 25 000 атм). В кратере вулкана Риес (Германия) недавно обнаружен TiO_2, изоструктурный бадделеиту ZrO_2, т.е. построенный из полиэдров $[TiO_7]$; он на 11 % плотнее рутила*. При давлении выше 60 000 атм и температуре 1 000 К синтезирована еще одна новая модификация TiO_2 со структурой типа $PbCl_2$, которая оказалась самой твердой среди оксидов**.

---

* *Joresy A.E.* // Science. — 2001. — V. 293. — P. 146.

** *Dubrovinsky L.S.* // Nature (London). — 2001. — V. 410. — P. 653.



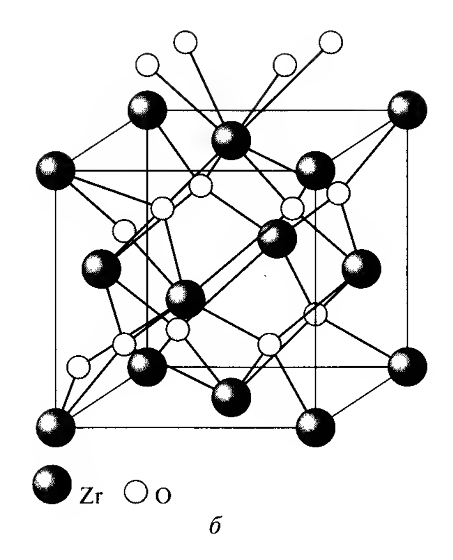


Рис. 2.7. Строение оксида ZrO_2:
а — моноклинный (бадделеит); *б* — кубический

Диоксиды ZrO_2 и HfO_2 имеют также по три кристаллические модификации: моноклинные (наиболее устойчивы), тетрагональные и кубические (типа CaF_2) с координационными числами металла 7 и 8. Переход моноклинных модификаций (рис. 2.7, *а*) в тетрагональные сопровождается уменьшением объема, повышением координационного числа металла и плотности вещества. Например, плотность моноклинного ZrO_2 (бадделеита) составляет 5,68 г/см^3, кубического — 6,27 г/см^3. При понижении температуры это приводит к возникновению напряжений и растрескиванию массивных образцов, что препятствует применению чистого ZrO_2 в качестве огнеупорного материала. Однако замещение части ионов Zr^{4+} в кристаллической решетке двух- и трехзарядными катионами с бóльшими радиусами приводит к увеличению параметров кристаллической решетки и стабилизации кубической модификации от комнатной температуры до температуры плавления. Электронейтральность при этом сохраняется за счет образования анионных вакансий V_O^{2-} (см. т. 1, с. 184):

$$CaO + ZrO_2 = Ca_{Zr}^{2+} + O_O + V_O^{2-}$$

Безводные диоксиды $ЭO_2$ обычно получают прокаливанием кислородсодержащих солей и гидроксидов. Они представляют собой белые тугоплавкие вещества. Ионная составляющая химической связи, энергия кристаллической решетки, температура плавления возрастают, а энтальпия образования убывает вниз по группе (см. табл. 2.4). Благодаря большой энергии кристаллической решетки диоксиды обладают высокой инертностью; например, диоксид циркония не реагирует с расплавленным алюминием даже при температуре 700 °С. Диоксиды не растворяются не только в воде, но и в растворах кислот (кроме HF) и щелочей. Лишь при длительном нагревании они медленно взаимодействуют с концентрированными кислотами, например:

$$ZrO_2 + 2H_2SO_4(\text{конц.}) + (NH_4)_2SO_4 \xrightarrow{300\,^\circ C} (NH_4)_2Zr(SO_4)_3 + 2H_2O$$

Датчики и топливные элементы на основе диоксида циркония

Высокая концентрация вакансий V_O^{2-} обеспечивает высокую подвижность ионов O^{2-} и электропроводность оксида циркония ZrO_2, легированного кальцием. Такой модифицированный диоксид циркония используют как твердый электролит в электрохимических датчиках для определения парциального давления кислорода (p_{O_2}), например, в выхлопных газах автомобилей (рис. 2.8, *а*), измерения поглощения кислорода при дыхании, активности кислорода, растворенного в расплавах металлов, химических источниках тока и т.д.

Пористые электроды проницаемы для кислорода в обоих направлениях. Если парциальные давления в исследуемом газе (p'_{O_2}) и со стороны электрода сравнения (p''_{O_2}) различаются, то возникает электродвижущая сила (E), которую можно рассчитать по формуле

$$E = \frac{RT}{4F} \ln \frac{p''_{O_2}}{p'_{O_2}},$$

где T — температура; R — универсальная газовая постоянная; F — число Фарадея.

Измерение электродвижущей силы позволяет определить парциальное давление кислорода в исследуемой системе.

Стабилизированный диоксид циркония применяют и для создания топливных элементов (рис. 2.8, *б*), в которых одно из электродных пространств содер-

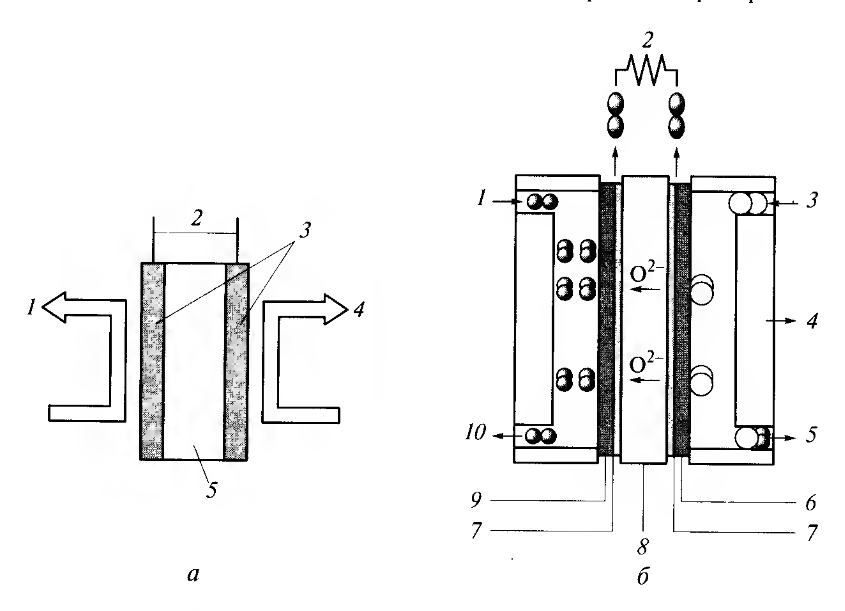


Рис. 2.8. Схема датчика и топливного элемента:

а — датчик для определения парциального давления кислорода (*1* — кислород в исследуемом газе; *2* — ЭДС ячейки; *3* — пористый платиновый электрод; *4* — воздух (стандартное p_{O_2}); *5* — твердый электролит ZrO_2/CaO); *б* — топливный элемент (*1* — топливо (H_2); *2* — электрический ток; *3* — окислитель (O_2) из воздуха; *4* — тепло (85 °С), водяное или воздушное охлаждение; *5* — водяной пар и воздух; *6* — катод; *7* — катализатор; *8* — твердый электролит ZrO_2/CaO; *9* — анод; *10* — рециркуляция топлива)

жит воздух или кислород, другое — горючий газ, например водород или оксид углерода(II). В результате реакции

$$H_2 + {}^1/_2O_2 = H_2O$$

или

$$CO + {}^1/_2O_2 = CO_2$$

между электродами возникает разность потенциалов, т.е. химическая энергия сгорания превращается в электрическую.

Преимущества таких топливных элементов: отсутствие поляризации электродов, высокая плотность тока (0,5 А/см^2) и высокая удельная энергия (0,5 Вт/см^2). Процесс, происходящий в топливном элементе, обратим: изменив направление тока, можно разлагать водяной пар на водород и кислород. Такие высокотемпературные электролизеры предложено использовать для аккумулирования электрической энергии в химической форме, а также в «кислородных насосах» для выделения O_2 из CO_2, например, при регенерации атмосферы космических кораблей, подводных лодок и для электрохимического удаления кислорода из расплавленных металлов.

Чаще всего диоксиды переводят в растворимое состояние сплавлением с пиросульфатами, кислыми фторидами, щелочами:

$$ZrO_2 + 2K_2S_2O_7 \overset{t}{=} K_2Zr(SO_4)_3 + K_2SO_4$$

$$ZrO_2 + 4KHF_2 \overset{t}{=} K_3[ZrF_7] + 2H_2O + KF$$

$$ZrO_2 + 2NaOH \overset{t}{=} Na_2ZrO_3 + H_2O$$

или хлорированием в присутствии углерода

$$ZrO_2 + 2C + 2Cl_2 \overset{t}{=} ZrCl_4 + 2CO$$

Оксиды титана и циркония — важные керамические материалы. Интересно, что при нагревании на воздухе или облучении рутил становится серо-голубым, частично теряя кислород и приобретая стехиометрию $TiO_{1,985}$.

Порошок оксида титана(IV) с частицами размером 20—50 нм благодаря высокой отражательной способности используется в качестве пигмента при производстве красок (титановые белила), пластмасс, синтетических волокон, резины, бумаги, которым он придает белизну и непрозрачность. Оксид TiO_2 входит также в состав белых эмалей и термостойких стекол. Показатель преломления этого вещества (2,61—2,90) выше, чем оксида цинка (2,00) и алмаза (2,42). Белила на основе оксида титана химически инертны, не токсичны и в отличие от свинцовых не темнеют.

Кубическая модификация ZrO_2 (рис. 2.7, *б*), стабилизированная небольшим количеством Y_2O_3 ($\leq$ 5 мол. %), обладает высокой прочностью, вязкостью, износо- и термостойкостью при низкой теплопроводности и используется для создания высокотемпературных химических реакторов, покрытий де-

талей газотурбинных двигателей, а также в твердых электролитах для химических источников тока.

В Физическом институте им. П. Н. Лебедева Академии наук СССР (ФИАН) были синтезированы монокристаллы ZrO_2 с добавками оксидов иттрия и лантаноидов, названные фианитами. Они имеют высокий показатель преломления, отличаются высокой твердостью, прочностью и химический стойкостью. Фианиты используют для изготовления лазеров, оптических фильтров и ювелирных изделий. С добавками Y_2O_3 кристаллы ZrO_2 получаются бесцветными, с примесями CeO_2 — соломенно-желтого, Nd_2O_3 — голубовато-фиолетового, Pr_2O_3 — зеленого, Er_2O_3 — розового цвета. Ювелирные украшения, изготовленные из фианитов, характеризуются сильной игрой света и пользуются большой популярностью.

Оксиды титана с низкими степенями окисления. Оксиды с низкими степенями окисления наиболее устойчивы для титана. При частичном восстановлении TiO_2 водородом или металлическим титаном могут быть получены дискретные фазы Магнели Ti_nO_{2n-1} ($n = 4 - 9$), оксиды Ti_3O_5, Ti_2O_3 и TiO.

Фазы Магнели, названные по имени шведского исследователя А. Магнели, построены из блоков с ненарушенной структурой типа ReO_3 (см. рис. 1.18), состоящей из *n* слоев октаэдров $[TiO_6]$, соединенных между собой плоскостями кристаллографического сдвига (рис. 2.9).

Возникновение плоскостей кристаллографического сдвига обусловлено понижением энергии кристалла при устранении вакансий атомов кислорода, образовавшихся при частичном восстановлении TiO_2. Это приводит к тому, что координационные полиэдры перегруппировываются (см. рис. 2.9, *а*), блок *1* сдвигается относительно блока *2* таким образом, что кислородные вакансии одного блока оказываются занятыми атомами кислорода соседнего. Так возникает структура кристаллографического сдвига, в которой соседние октаэдры связываются не вершинами, а ребрами и гранями. За счет уплотнения структуры в соприкасающихся плоскостях соотношение Ti : O увеличивается без понижения координационного числа титана и образования кислородных вакансий. Плоскости кристаллографического сдвига найдены и в оксидах других переходных металлов.

Низшие оксиды титана могут быть получены восстановлением TiO_2 углеродом, водородом, магнием, но наиболее чистые продукты получают при использовании металлического титана:

$$3TiO_2 + Ti \xrightarrow{1\,500\,^{\circ}C} 2Ti_2O_3$$

Темно-фиолетовые кристаллы Ti_2O_3 (TiO_x, $x = 1{,}49 - 1{,}51$) имеют структуру корунда α-Al_2O_3 (см. т. 2, рис. 4.11); тугоплавкие (температура плавления 1 830 °С); химически инертные; растворяются в кислотах-окислителях, а при нагревании диспропорционируют:

$$Ti_2O_3 \xrightarrow{1\,800\,^{\circ}C} TiO_2 + TiO$$

Повышение температуры восстановления приводит к получению оксидов с меньшим содержанием кислорода:

$$Ti_2O_3 + Ti \xrightarrow{>1\,500\,^{\circ}C} 3TiO$$

Кристаллы TiO бронзового цвета имеют структуру типа NaCl* с большим числом вакансий атомов кислорода и титана (дефекты Шоттки), что объясняет низкую плот-

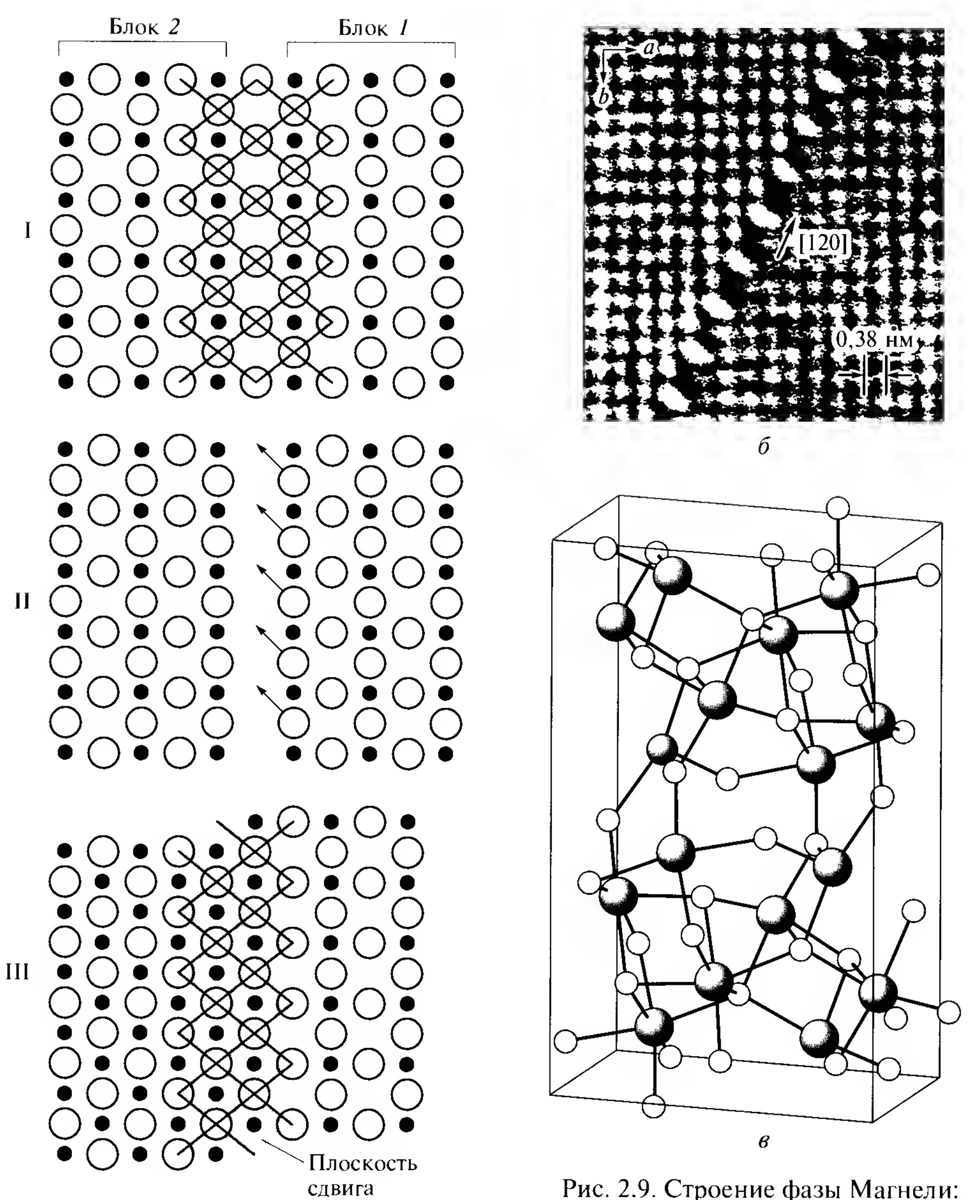


Рис. 2.9. Строение фазы Магнели:

а — стадии I—III возникновения фазы в результате кристаллографического сдвига; *б* — микрофотография фазы; *в* — фаза Ti_4O_7

ность вещества. Оксид титана(II) растворяется в горячей разбавленной серной кислоте с выделением водорода и образованием соединений титана(III):

$$2TiO + 3H_2SO_4 = Ti_2(SO_4)_3 + H_2\uparrow + 2H_2O$$

---

* При температуре выше 3 000 °C возникает структура с атомами кислорода, координированными вокруг титана в виде тригональной призмы; см.: *Möhr S., Müller-Buschbaum H.* // Z. Anorg. Allg. Chem. — 1994. — Bd. 620. — S. 1175.

При растворении кислорода в металлическом титане образуются низшие оксиды Ti_6O, Ti_3O и Ti_2O, в которых сохраняются связи Ti—Ti, а атомы кислорода размещены в октаэдрических пустотах гексагональной плотноупакованной металлической решетки. Все низшие оксиды при температуре 300—700 °С легко окисляются до TiO_2. Низшие оксиды циркония и гафния нестабильны.

2.6. ГИДРОКСИДЫ, СОЛИ КИСЛОРОДСОДЕРЖАЩИХ КИСЛОТ И КОМПЛЕКСНЫЕ СОЕДИНЕНИЯ ЭЛЕМЕНТОВ ЧЕТВЕРТОЙ ГРУППЫ

Для металлов четвертой группы в кислородных соединениях характерна степень окисления +4. Низкие степени окисления в водных растворах могут быть достигнуты лишь у титана.

Гидроксиды $MO_2 \cdot xH_2O$. Процессы старения осадков

Гидроксиды элементов четвертой группы $MO_2 \cdot xH_2O$ подобно гидроксидам других переходных металлов невозможно получить взаимодействием оксидов с водой из-за высокой прочности их кристаллической решетки и, как следствие, химической инертности.

При действии щелочей на растворы солей, содержащих катионные формы титана(IV), циркония(IV) и гафния(IV), при кипячении концентрированных растворов их солей, при гидролизе тетрагалогенидов выпадают белые студенистые осадки состава $MO_2 \cdot xH_2O$. Для осаждения гидроксида Ti(IV) часто требуется затравка, так как это вещество легко образует коллоидные растворы.

Данные, полученные разными методами, показывают, что гидроксиды $MO_2 \cdot xH_2O$ содержат гидроксогруппы (—OH) и оксогруппы (—O—), а также координированные и адсорбированные молекулы воды. Чем выше содержание в гидроксидах OH-групп, тем они более активны и реакционноспособны.

Гидроксид титана(IV). Структура гидроксидов формируется в результате сложных процессов гидролиза и поликонденсации. Рассмотрим их на примере гидроксида титана, иногда условно называемого «титановой кислотой», который образуется при гидролизе тетрахлорида титана в водном растворе аммиака. При попадании в воду молекулы $TiCl_4$ подвергаются атаке молекул воды, которые сначала повышают координационное число титана до 6:

$$TiCl_4 + 2H_2O \longrightarrow [TiCl_4(OH_2)_2]$$

а затем вызывают разрыв связей Ti—Cl с образованием частиц $[Ti(H_2O)_5(OH)]^{3+}$:

$$[TiCl_4(OH_2)_2] + OH_2 \xrightarrow[-\,Cl^-;\ H^+]{} [TiCl_3(OH)(OH_2)_2] \xrightarrow[-\,3Cl^-]{+\,3H_2O} [Ti(H_2O)_5(OH)]^{3+}$$

На следующей стадии гидролиза происходит поликонденсация ионов $[Ti(H_2O)_5(OH)]^{3+}$ с образованием олигомерных гидроксо- и оксопроизводных. Такого рода процессы проиллюстрированы на простейшем примере образования димера, содержащего мостиковые гидроксильные группы:

Если гидролиз проводить, прибавляя по каплям тетрахлорид титана к раствору аммиака в ледяной воде, образуется студенистый осадок (гель), содержащий значительное количество мостиковых OH-групп (оловых мостиков). Такую свежеосажденную титановую кислоту иногда называют α-титановой кислотой. Ее брутто-состав приближенно описывается формулой $\alpha\text{-}TiO_2 \cdot 2H_2O$. При осаждении на холоду она содержит большое число гидроксогрупп и поэтому более реакционноспособна. Строение такого полимера условно можно представить в виде

Иногда при подщелачивании солей титана осадок не образуется, так как гидроксид титана находится в состоянии коллоидного раствора. Коллоидные частицы также содержат гидроксильные мостики и соответствуют α-форме.

α-Титановая кислота растворяется в 60%-й H_2SO_4:

$$TiO_2 \cdot 2H_2O + H_2SO_4 = TiOSO_4 + 3H_2O$$

пептизуется в 40%-м растворе NaOH. Возникающий коллоидный раствор содержит гидратированные оксополимеры титана.

Старение осадков. Со временем осадок титановой кислоты стареет за счет превращения гидроксильных мостиков в оксоловые:

$\alpha\text{-}TiO_2 \cdot 2H_2O$ $\xrightarrow[-\,H_2O]{t}$ $\beta\text{-}TiO_2 \cdot H_2O$

Такой процесс называют *оксоляцией*. Ему способствуют повышение температуры, увеличение концентрации солей титана, щелочная среда и длительное хранение раствора.

Оксоловый полимер (β-титановая кислота, $\beta\text{-}TiO_2 \cdot xH_2O$, $x \approx 1$) содержит меньшее число ОН-групп и молекул воды, за счет дополнительных связей Ti—O—Ti между разными макромолекулами приобретает каркасное строение и поэтому отличается химической инертностью — не реагирует с растворами кислот и щелочей.

При старении коллоидных растворов α-титановой кислоты, сопровождающемся уменьшением pH растворов, образуются полиядерные оксокомплексы, например $[Ti_8O_{12}(H_2O)_{24}]^{8+}$ (рис. 2.10). Постепенно ионы разрастаются до размеров коллоидных частиц и, наконец, выделяются в виде гелеобразных осадков $ЭO_2 \cdot xH_2O$.

β-Титановая кислота практически сразу может быть получена при взаимодействии титана с концентрированной азотной кислотой или при нейтрализации щелочью азотнокислых растворов титана, нагретых до 85—95 °С. Это объясняется тем, что в присутствии нитрат-ионов процессы старения осадка протекают практически мгновенно; механизмы их не выяснены.

При нагревании β-титановой кислоты происходит полная ее дегидратация — молекулы воды отщепляются, а все ОН-группы превращаются в оксомостики. Конечный продукт дегидратации — рутил TiO_2 — служит сырьем для приготовления титановых белил:

$$\beta\text{-}TiO_2 \cdot H_2O \xrightarrow[-\,H_2O]{t} TiO_2$$

Гидроксиды циркония(IV) и гафния(IV). По многим свойствам гидроксиды Zr(IV) и Hf(IV) сходны с титановыми кислотами. Они представляют собой белые студенистые осадки переменного состава, подверженные старению вследствие оксоляции. На усиление осно́вных свойств гидроксидов при движении вниз по группе указывают

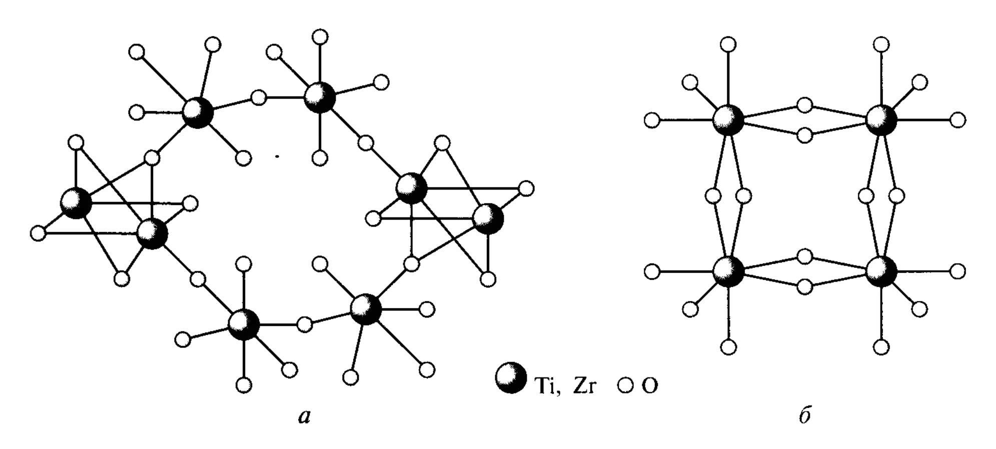


Рис. 2.10. Строение катионов оксо- и гидроксосолей, образующихся при гидролизе тетрахлоридов титана $[Ti_8O_{12}(H_2O)_{24}]^{8+}$ (*а*) и циркония $[Zr_4(OH)_8(H_2O)_{16}]^{8+}$ (*б*)

Коллоидные системы

Коллоидные системы содержат частицы размером 1—1 000 нм, представляющие собой агломераты из молекул и ионов. Эти частицы, образующие *дисперсную фазу*, распределены в однородной *дисперсионной среде*.

Молекулы вещества, находящиеся на границе раздела фаз, обладают бóльшим запасом энергии, чем находящиеся внутри фазы. Благодаря малому размеру частиц удельная поверхность дисперсной фазы необычайно высока — она может достигать 1—5 тыс. $м^2/г$. Именно этим и объясняются особые свойства коллоидных систем. Так, мелкодисперсный порошок диоксида кремния — силикагель — в отличие от крупнокристаллического кварца легко впитывает воду, проявляет каталитическую активность. Избыточная свободная энергия, сосредоточенная на поверхности частиц дисперсной фазы, тем больше, чем меньше их размер. Выделение этой энергии в ряде случаев приводит к пожарам. Так, известны случаи самовоспламенения тонкоизмельченной муки на мукомольных предприятиях или сахарной пудры на сахарных заводах.

Как дисперсная фаза, так и дисперсионная среда могут находиться в любом из трех агрегатных состояний. Системы, в которых частицы твердой дисперсной фазы распределены в жидкой дисперсионной среде, называют *золями*, а сами коллоидные частицы — *мицеллами*.

Мицеллы представляют собой сферические или пластинчатые скопления молекул, удерживаемые дисперсионными силами. Они свободно и независимо друг от друга участвуют в броуновском движении, тем самым равномерно распределяясь по всему объему раствора. В состав мицелл входят не только собственно частицы дисперсной фазы (гранулы), но и молекулы растворителя и противоионы (рис. 2.11). Размер и форма мицелл изменяются в зависимости от концентрации, температуры и наличия других ионов.

Вокруг ядра мицеллы возникает двойной электрический слой: одна его часть — это ионы, жестко закрепленные непосредственно на поверхности частицы, другая— противоионы, находящиеся в растворе и создающие вокруг частицы «ионную атмосферу». Таким образом, между двумя частями двойного электрического слоя создается некоторая разность потенциалов (ζ).

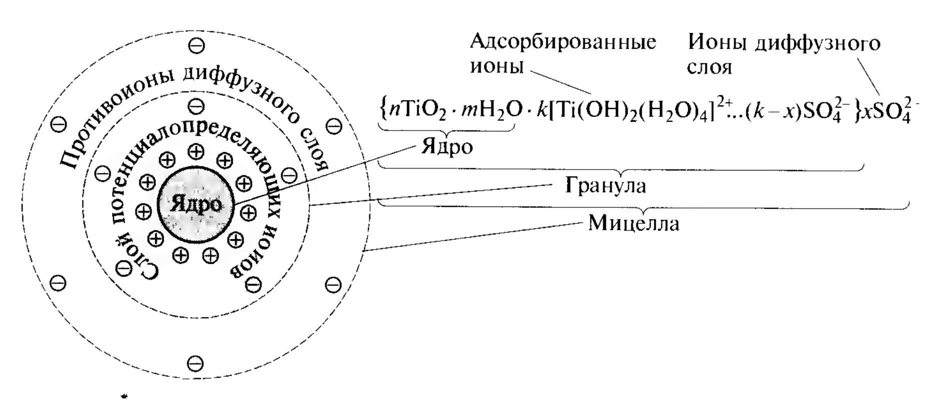


Рис. 2.11. Схема строения мицеллы

В коллоидных системах происходит рассеяние света, именно поэтому удается проследить траекторию солнечного луча, проходящего сквозь коллоидный раствор (эффект Тиндаля). Со светорассеянием связана и опалесценция золей, т.е. их мутноватый вид в отраженном свете. Некоторые вещества, например гидроксиды переходных металлов, при осаждении образуют коллоидные растворы, которые часто можно обнаружить по едва заметной опалесценции.

Частицы дисперсной фазы под влиянием броуновского движения сталкиваются друг с другом. Очевидно, система окажется устойчивой только в том случае, если эти столкновения будут упругими. В противном случае частицы начнут слипаться, укрупняться, и, наконец, образуется объемный осадок — *гель*.

Гель представляет собой пластичную массу, сохраняющую форму благодаря наличию трехмерной сетки, в пустотах которой находится жидкая дисперсионная среда. Гели кремниевой кислоты способны удерживать до 80 % воды, а гели на основе оксида ванадия(V) могут состоять из воды на 99,9 %.

Процесс образования геля из золя не сопровождается разделением фаз, а заключается в формировании пространственной структуры из отдельных мицелл. Золь—гель-переход лежит в основе создания новых композиционных материалов.

Процесс слипания частиц, сопровождающийся разрушением коллоидной системы и разделением фаз, называют *коагуляцией*. Часто коагуляция протекает необратимо.

Коагуляция — это результат взаимодействия ван-дер-ваальсовых сил притяжения и электростатических сил отталкивания. Суммарное действие этих двух факторов приводит к немонотонному изменению энергии взаимодействия в зависимости от расстояния между частицами (рис. 2.12).

Чем больше ζ-потенциал двойного электрического слоя, тем выше энергетический барьер ($E_б$), препятствующий слипанию частиц. В такой ситуации частицы отталкиваются друг от друга, и коллоидный раствор (золь) оказывается устойчивым. Введение электролита приводит к притяжению частиц из-за уменьшения толщины «ионной атмосферы» и соответственно значений ζ и $E_б$.

Барьер $E_б$ практически исчезает, и любое столкновение ведет к слипанию частиц — наступает коагуляция. Если продолжать добавлять электролит, то может происходить перезарядка двойного электрического слоя. Отталкивание между частицами вновь усиливается, и выпавший осадок повторно переходит в золь.

Самопроизвольное образование коллоидного раствора при добавлении к гелю каких-либо веществ, например электролитов, называют *пептизацией*. Явление пептизации, т.е. образование золей, наблюдается при добавлении свежеосажденного гидроксида титана к раствору щелочи, а также раствора силиката натрия к соляной кислоте.

Коллоидные системы играют важнейшую роль в процессах жизнедеятельности, образования минералов, руд, почв, возникновения тумана и облаков. Многие современные материалы также являются коллоидными системами.

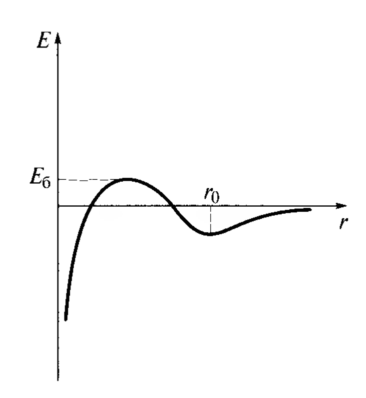


Рис. 2.12. Изменение энергии взаимодействия коллоидных частиц в зависимости от расстояния между ними

минимальные значения pH, при которых удается получить осадок гидроксида действием аммиака на солянокислые растворы солей: в зависимости от температуры раствора и концентрации соли $TiO_2 \cdot xH_2O$ осаждается при pH 0,5—1,4; $ZrO_2 \cdot xH_2O$ — при pH 1,9—2,5; $HfO_2 \cdot xH_2O$ — при pH 2,1—2,9. В целом, сопоставляя свойства гидроксидов Э(IV) в водных и неводных средах, можно отметить их амфотерный характер, слабое проявление кислотных и усиление осно́вных свойств в ряду Ti(IV)—Zr(IV)—Hf(IV).

Соли и комплексы элементов в степени окисления +4

В силу амфотерности свежеосажденные гидроксиды $MO_2 \cdot xH_2O$ растворяются в кислотах и расплавленных щелочах с образованием солей. Взаимодействие с кислотами приводит к образованию гидролизованных катионных форм. Вследствие высокого заряда и малого радиуса ионы Ti^{4+} не способны существовать в водном растворе даже в среде концентрированной серной кислоты. Свидетельством этому служит рассмотренный выше необратимый гидролиз тетрахлорида титана, протекающий с выделением большого количества теплоты. Поэтому при взаимодействии гидроксидов металлов(IV) $MO_2 \cdot xH_2O$ с кислотами фактически образуются не средние соли, а соответствующие оксо- и гидроксопроизводные, например MOX_2 ($X = Cl^-$, Br^-, I^-, NO_3^-, $H_2PO_4^-$), $MOSO_4$, или их кристаллогидраты $TiOCl_2 \cdot 2H_2O$, $TiOSO_4 \cdot H_2O$, $ZrOCl_2 \cdot 8H_2O$, $HfOCl_2 \cdot 8H_2O$.

Соли и комплексы титана(IV). Кристаллизация из растворов, образующихся при взаимодействии гидроксида титана с серной кислотой, приводит к выделению солей состава $TiOSO_4 \cdot xH_2O$ ($x = 0 - 2$), называемых солями оксотитана, или титанила. В твердом виде эти соединения не содержат отдельных оксоионов, а состоят из слоев или цепей, в которых атомы титана связаны друг с другом кислородными (оксо-) мостиками.

В гидрате $TiOSO_4 \cdot H_2O$ (рис. 2.13) атомы титана имеют координационное число шесть, находясь в октаэдрическом окружении мостиковых атомов кислорода, анионов SO_4^{2-} и молекул воды, причем три атома титана связаны с одним и тем же сульфат-ионом*. При растворении этих веществ в воде происходит разрыв некоторых связей Ti—O—Ti с образованием циклических три- и тетрамеров:

$[Ti_3O_3(OH)_2(H_2O)_{10}]^{4+}$

$[Ti_4O_4(OH)_2(H_2O)_{14}]^{6+}$

* *Ahmed M.A.K., Fjellvag H., Kjekshus A.* // Acta Chem. Scand. — 1996. — V. 50. — P. 275.

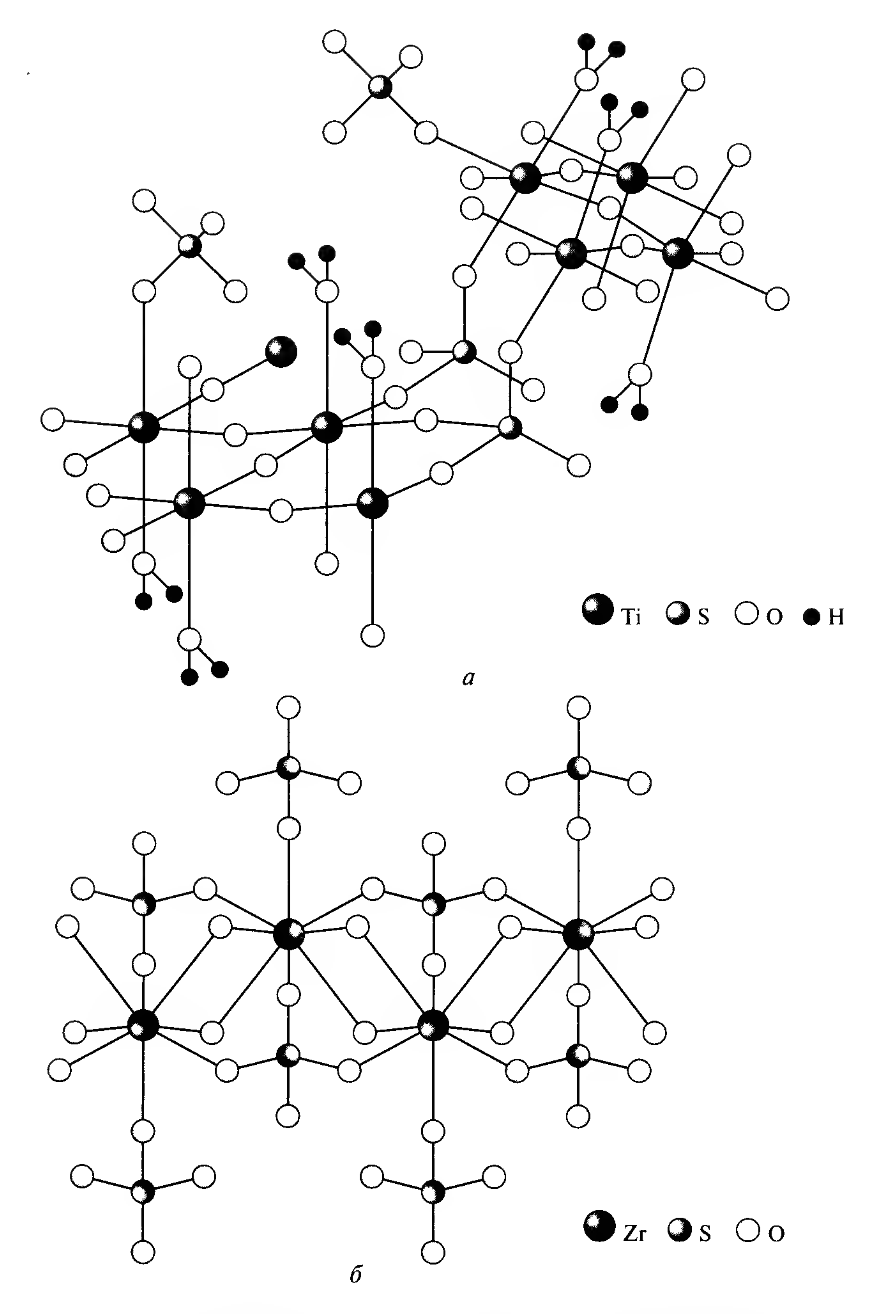


Рис. 2.13. Оксо- и гидроксосульфаты титана и циркония:
а — сульфат титанила $TiOSO_4 \cdot H_2O$; *б* — гидроксосульфат циркония $Zr(OH)_2SO_4$ (атомы водорода не показаны)

а также некоторого числа димеров и ионов титанила TiO^{2+}, возникающих при их диссоциации:

Эти выводы были сделаны на основе анализа спектров ядерного магнитного резонанса на ядрах ^{17}O водных растворов сульфата титанила*. Факт образования отдельных ионов TiO^{2+} экспериментально подтверждают данные инфракрасной (ИК) спектроскопии (ν_s(Ti=O) = 974 $см^{-1}$), а также наличие этой группировки (Ti=O 0,162 нм) в некоторых комплексах титана(IV) (рис. 2.14, *а*), в том числе полученных из водных растворов. Так, в карбонатном комплексе $[TiO(CO_3)_3]^{4-}$, закристаллизованном в виде соли с гуанидинием, ион титанила (Ti—O 0,168 нм) связан с тремя бидентатными карбонатными группами (Ti—O 0,207—0,214 нм)**.

При подкислении катион титанила присоединяет протон, превращаясь в гидроксокатион $[Ti(OH)(H_2O)_5]^{3+}$, который, протонируя другой ион титанила, превращается в $[Ti(OH)_2(H_2O)_4]^{2+}$:

$$[Ti(OH)(H_2O)_5]^{3+} + [TiO(H_2O)_5]^{2+} = [Ti(OH)_2(H_2O)_4]^{2+} + [Ti(OH)(H_2O)_5]^{3+}$$

Такие частицы устойчивы лишь в разбавленных подкисленных растворах солей титанила, молекулы воды в них могут замещаться анионами:

$$[Ti(OH)(H_2O)_5]^{3+} + HSO_4^- = [Ti(OH)(HSO_4)(H_2O)_4]^{2+} + H_2O$$

При концентрировании даже сильнокислых растворов из них выделяется титановая кислота, сначала в форме коллоидных частиц, а затем в виде осадка. Гидролиз оксо- и гидроксосолей титана(IV) усиливается также при разбавлении растворов и нагревании. Устойчивость к гидролизу удается повысить, используя комплексообразование, например, добавлением к растворам солей титанила сульфатов щелочных металлов. Из таких растворов выделяют твердые сульфатотитанаты, например состава $K_2[Ti(SO_4)_3] \cdot 3H_2O$ и $K_2[TiO(SO_4)_2] \cdot 3H_2O$.

Катионные и нейтральные комплексы титана(IV) часто представляют собой олигомеры с мостиковыми атомами кислорода. Примером могут служить биядерный

---

* *Comba P., Merbach A.* // Inorg. Chem. — 1987. — V. 26. — P. 1315.

** *Li P.J., Huang S.-H., Huang K.-Y. et al.* // Inorg. Chim. Acta. — 1990. — V. 175. — P. 105.

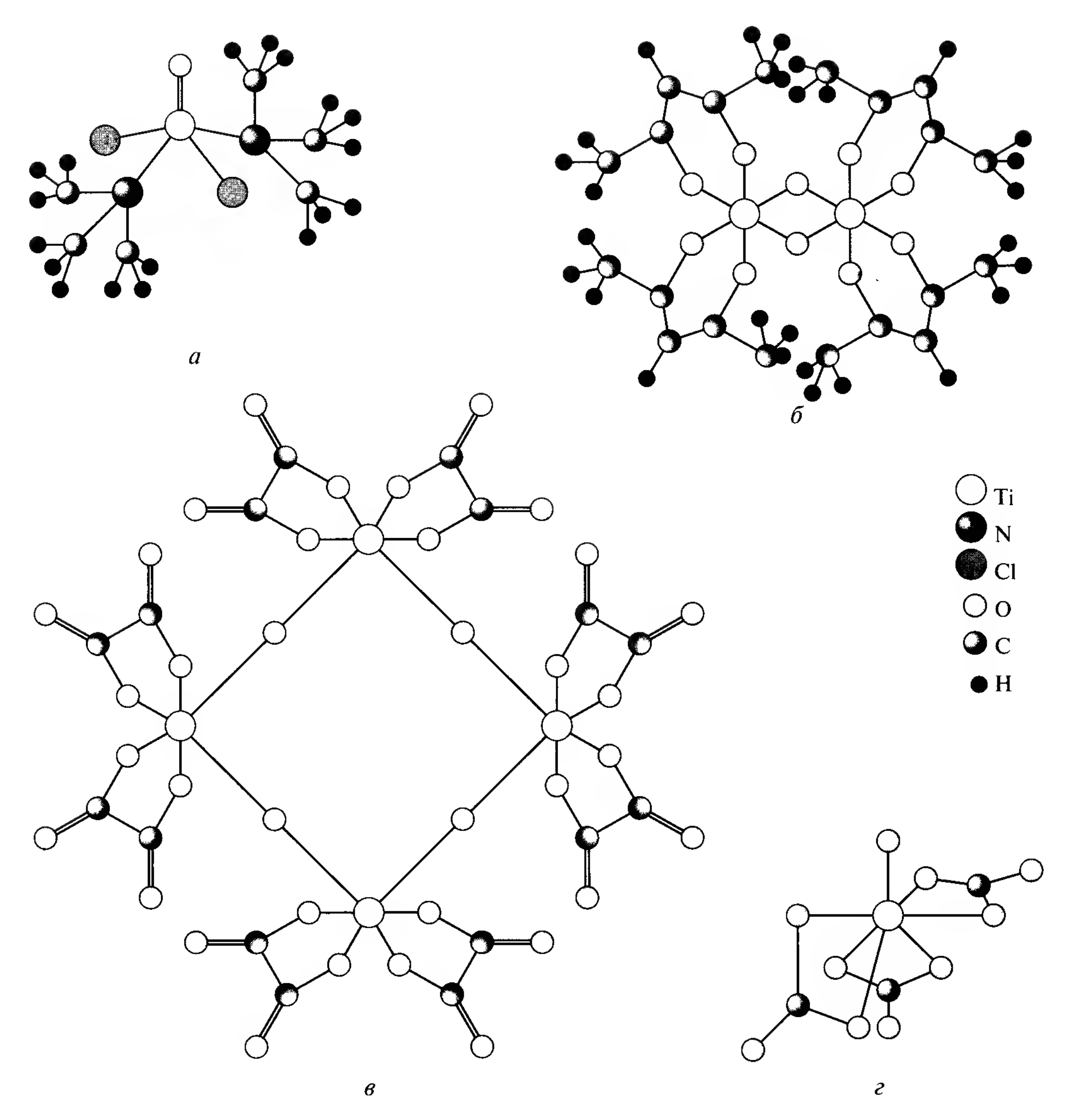


Рис. 2.14. Соединения оксотитана(IV):

а — $TiOCl_2(N(CH_3)_3)_2$; *б* — $Ti_2O_2(acac)_4$; *в* — анион в комплексе $K_8[Ti_4O_4(C_2O_4)_8]$; *г* — анион в комплексе $[C(NH_2)_3]_4[TiO(CO_3)_3]$

ацетилацетонат $Ti_2O_2(acac)_4$ с мостиковыми атомами кислорода (рис. 2.14, *б*), образующийся при взаимодействии бензольного раствора тетрахлорида титана с бутиратом калия и ацетилацетоном*, или оксалатный комплекс $K_8[Ti_4O_4(C_2O_4)_8]$, представляющий собой циклический тетрамер** (рис. 2.14, *в*). Аммиачные комплексы титана(IV) устойчивы лишь в неводной среде. Из них стоит упомянуть димер $[(NH_3)_5Ti{-}O{-}Ti(NH_3)_5]I_4$, в котором два атома титана связаны между собой оксомостиком***.

---

* *Smith G. D., Caughlah C. N., Campbell J. A.* // Inorg. Chem. — 1972. — V. 11. — P. 2989.
** *Van de Velde G. M. H., Harkema S., Gellings P. J.* // Inorg. Chim. Acta. — 1974. — V. 11. — P. 243.
*** *Sichla T., Niewa R., Zachwieja U. u. a.* // Z. Anorg. Allg. Chem. — 1996. — Bd. 622. — S. 2074.

Таким образом, в водных растворах солей титана(IV) даже в сильнокислой среде присутствуют оксо- и гидроксокатионы. Негидролизованные катионные формы титана(IV) простого состава получают лишь в неводных средах (например, в сульфурилхлориде SO_2Cl_2). Так, сульфат $Ti(SO_4)_2$ синтезируют взаимодействием тетрахлорида титана с серным ангидридом:

$$TiCl_4 + 6SO_3 = Ti(SO_4)_2 + 2S_2O_5Cl_2$$

а сплавление диоксида титана с пиросульфатом калия приводит к образованию комплексной соли:

$$TiO_2 + 2K_2S_2O_7 \overset{t}{=} K_2[Ti(SO_4)_3] + K_2SO_4$$

Синтез нитрата $Ti(NO_3)_4$ осуществляют действием азотного ангидрида N_2O_5 на охлажденный безводный тетрахлорид с последующей возгонкой продукта в вакууме:

$$TiCl_4 + 4N_2O_5 \xrightarrow{-79\,^\circ C} Ti(NO_3)_4 + 4NO_2Cl$$

Это вещество представляет собой бесцветные легкоплавкие кристаллы (температура плавления 58 °С), гидролизующиеся в присутствии следов влаги.

Аналогично получают и перхлорат титана:

$$TiCl_4 + 4Cl_2O_6 = Ti(ClO_4)_4 + 4Cl_2 + 4O_2$$

Нитрат и перхлорат титана имеют сходное молекулярное строение (рис. 2.15). Атом титана в них расположен в центре восьмивершинника, образованного атомами кислорода*. Эти вещества, а также аналогичные им соединения циркония и гафния обладают летучестью.

В то же время гидрофосфат натрия осаждает из сернокислого раствора сульфата титанила белый осадок гидрофосфата $Ti(HPO_4)_2 \cdot H_2O$ со слоистой структурой**. При кипячении в водном растворе он превращается в оксосоль $Ti_2O(PO_4)_2(H_2O)_2$***. Гидрофосфаты циркония и гафния $M(HPO_4)_2$ осаждаются ортофосфорной кислотой даже из сильнокислых растворов. Действие на растворы солей титана, циркония и гафния солями слабых кислот (сульфитами, сульфидами, карбонатами, силикатами) приводит к осаждению гидроксидов, а в случае циркония и гафния — часто и осно́вных солей переменного состава. Двойной силикат титанила-натрия $Na_2TiOSiO_4$, встречающийся в природе в виде минерала натисита, может быть получен гидротермальным синтезом при температуре 450 °С и давлении 2 кбар. Карбонат титана неизвестен, но получен комплекс $[C(NH_2)_3]_4[TiO(CO_3)_3]$. Цирконий и гафний образуют биядерные карбонатные гидроксокомплексы, например $(NH_4)_6[Zr_2(OH)_2(CO_3)_6]$. Известен минерал сабинаит $Na_4Zr_2TiO_4(CO_3)_4$.

Соли и комплексы циркония(IV) и гафния(IV). В ряду Ti—Zr—Hf с ростом атомного номера и увеличением степени ионности связи основность гидроксидов и устойчивость средних солей к гидролизу существенно возрастают. В строении и свойствах солей циркония и гафния отмечается много общего. Так, сульфаты $M(SO_4)_2$ или нитраты $M(NO_3)_4$ циркония и гафния, полученные по методам, описанным для аналогичных солей титана, при растворении

---

* *Fourati M., Chaabouni M., Belin C.H. et al.* // Inorg. Chem. — 1986. — V. 25. — P. 1386.

** *Bruque S., Aranda M.A.G., Losilla E.R.* // Inorg. Chem. — 1995. — V. 34. — P. 893.

*** *Salvado M.A., Pertierra P., Garcia-Granda S. et al.* // Eur. J. Solid State Inorg. Chem. —1997. — V. 34. — P. 1237.

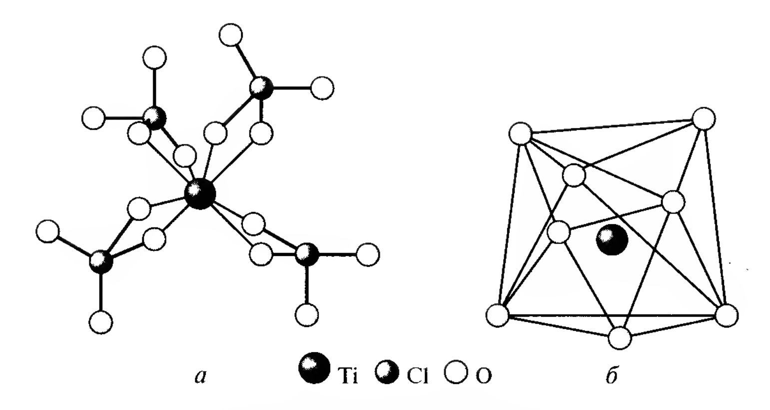


Рис. 2.15. Перхлорат титана(IV):
а — строение молекулы; *б* — координационный полиэдр

в 6 М серной кислоте не гидролизуются, при упаривании из таких растворов кристаллизуются гидраты, например $Zr(SO_4)_2 \cdot 4H_2O$. Эти вещества имеют полимерное строение благодаря мостиковым сульфатным группам*[1]. Недавно кристаллизацией из раствора $ZrO(NO_3)_2$ в 100%-й HNO_3 был выделен и исследован кислый гидрат нитрата циркония, содержащий катионы $[Zr(NO_3)_3(H_2O)_3]^+$, в которых координационное число циркония равно 9. Можно предположить, что и в азотнокислом растворе нитрата циркония присутствуют такие катионы. О склонности солей циркония к гидролизу свидетельствует тот факт, что уже при температуре 20 °C на воздухе вещество гидролизуется с отщеплением HNO_3, переходя в $Zr(OH)_2(NO_3)_2 \cdot H_2O$*[2].

Как уже указывалось, подавлению гидролиза способствует наличие в растворе избытка анионов кислотных остатков. Так, упариванием при комнатной температуре над H_2SO_4 из азотнокислого раствора нитрата цирконила и нитрата цезия кристаллизуют комплекс $Cs[Zr(NO_3)_5]$, в состав которого входят анионы $[Zr(NO_3)_5]^-$. В них атомы Zr проявляют высокое координационное число 10, координируя пять бидентатных нитратных групп. Пентанитратоцирконатный анион присутствует и в ряде других соединений, например в $(NO_2)[Zr(NO_3)_5]$*[3].

При температуре 100 °C тетрагидрат $Zr(SO_4)_2 \cdot 4H_2O$ теряет воду, переходя в моногидрат, а при 380 °C полностью обезвоживается. Аналогичные процессы для соли гафния происходят при более высокой температуре — 215 и 490 °C соответственно. Дальнейшее нагревание средних сульфатов последовательно приводит к фазам оксосолей ($HfOSO_4$ при 500—650 °C) и оксидов (HfO_2 выше 650 °C).

Из более разбавленных растворов или при кипячении кристаллизуются гидроксосоли, например $Zr_2(OH)_2(SO_4)_3(H_2O)_4$, $Zr(OH)_2SO_4$*[1], $Zr(OH)_3NO_3$*[4], $Zr(OH)_2(NO_3)_2 \cdot 2H_2O$*[5] с полимерной или слоистой структурой. Образующиеся

---

*[1] *Brahimi M. E., Durand J., Cot L.* // Eur. J. Solid State Inorg. Chem. — 1988. — V. 25. — P. 185.

*[2] *Морозов И. В., Федорова А. А., Паламарчук Д. В., Троянов С. И.* // Изв. РАН. Сер. хим. — 2005. — № 1. — С. 92.

*[3] *Tikhomirov G., Morozov I., Znamenkov K. u. a.* // Z. Anorg. Allg. Chem. — 2002. — Bd. 628. — S. 269.

*[4] *Benard P., Louer D.* // J. Phys. Chem. Solids. — 1995. — V. 56. — P. 1345.

*[5] *Benard-Rocherulle P., Rius J., Louer D.* // J. Solid State Chem. — 1997. — V. 128. — P. 295.

при гидролизе тетрахлоридов соли $MOCl_2 \cdot 8H_2O$ (M = Zr, Hf) содержат тетрамерные ионы $[M_4(OH)_8(H_2O)_{16}]^{8+}$ (см. рис. 2.10, *б*). В них каждый из атомов металла связан с двумя соседними посредством четырех мостиковых OH-групп и дополнительно окружен четырьмя молекулами H_2O. Структура твердых соединений сохраняется и в растворе.

В этих веществах нет не только отдельных ионов ZrO^{2+}, но отсутствуют даже оксомостики, характерные для аналогичных соединений титана. Роль мостиков в соединениях циркония и гафния выполняют гидроксильные группы —OH и анионы кислотных остатков. Так, основный сульфат циркония $Zr(OH)_2SO_4$ (см. рис. 2.13, *б*) сходен с аналогичной титановой солью (сульфатом титанила $TiOSO_4 \cdot H_2O$, см. рис. 2.13, *а*) лишь по стехиометрии.

Образование гидроксосолей сопровождается значительным подкислением раствора вследствие гидролиза. Косвенно об этом свидетельствует тот факт, что pH 0,5 M раствора нитрата гафния изменяется от 0,51 при температуре 20 °C до 0,30 при 100 °C. Высказано предположение, что в растворах гидроксосолей преобладает одна из двух циклических форм, находящихся в равновесии:

$$2[Zr_4(OH)_8(H_2O)_{16}]^{8+} \rightleftarrows [Zr_8(OH)_{20}(H_2O)_{24}]^{12+} + 4H^+ + 4H_2O$$

Чем ниже pH раствора, тем сильнее равновесие смещено влево*.

Кроме сульфатов и нитратов для циркония и гафния известны и малорастворимые гелеобразные фосфаты переменного состава, которые образуются при добавлении к растворам их солей концентрированной фосфорной кислоты или фосфатов щелочных металлов. Кислые фосфаты $M(HPO_4)_2 \cdot xH_2O$ обладают высокой стойкостью к гидролизу и растворяются лишь в плавиковой кислоте благодаря образованию фторидных комплексов. При нагревании выше 400 °C они отщепляют воду, переходя в пирофосфаты:

$$Zr(HPO_4)_2 = ZrP_2O_7 + H_2O$$

Из раствора гидроксида циркония в хлорной кислоте кристаллизуется оксосоль $ZrO(ClO_4)_2 \cdot 8H_2O$, по составу аналогичная оксохлориду и, по-видимому, также содержащая циклические тетрамеры. Нейтрализация солей циркония и гафния карбонатами щелочных металлов приводит к выделению осадков гидроксооксокарбонатов переменного состава, которые при большом избытке карбонат-ионов переходят в комплексы, например $K_6[Zr_2(OH)_2(CO_3)_6]$. Примером силиката циркония служит природный минерал циркон $ZrSiO_4$. При добавлении к солям циркония и гафния оксалат-ионов сначала выпадают осадки переменного состава, которые растворяются в избытке реагента, образуя анионные комплексы $Na_4[Zr(C_2O_4)_4]$. В отличие от солей титана тетрахлориды циркония и гафния с ацетилацетоном в метаноле в присутствии основания легко образуют ацетилацетонаты $M(acac)_4$, которые на влажном воздухе постепенно гидролизуются до $M_2(OH)_2(acac)_6$.

Взаимодействие солей или гидроксида циркония с раствором уксусной кислоты приводит к гидроксоацетатам, а реакция между безводным тетрахлоридом и кипящей 100%-й уксусной кислотой — к тетраацетату $Zr(CH_3COO)_4$. Несколько неожиданным оказывается применение этого вещества, наряду с другими карбоксилатами циркония, в дезодорантах.

Титанаты(IV), цирконаты(IV) и гафнаты(IV). Соединения, содержащие металлы(IV) в анионной форме: титанаты, цирконаты и гафнаты — обычно получают сплавлением соответствующих оксидов с щелочами или карбонатами:

---

* *Singhal A., Toth L. M., Lin J. S. et al.* // J. Amer. Chem. Soc. — 1996. — V. 118. — P. 11529.

$$CaCO_3 + TiO_2 \xrightarrow{900\,^{\circ}C} CaTiO_3 + CO_2$$

$$2KOH + 2ZrO_2 \xrightarrow{1\,050\,^{\circ}C} K_2Zr_2O_5 + H_2O$$

В соответствии с простейшими формулами их разделяют на ортотитанаты $M_2^{II}TiO_4$, метатитанаты $M^{II}TiO_3$, а также ди- ($M^{II}Ti_2O_5$), три- и тетратитанаты. Так же классифицируют цирконаты и гафнаты. В отличие от силикатов или фосфатов даже в ортоформе этих веществ, за редким исключением*, не содержатся изолированные ионы: металлам четвертой группы в кислородных соединениях свойственно координационное число шесть. В структуре этих веществ титан, цирконий и гафний находятся в центрах октаэдров, образованных атомами кислорода и объединенных общими вершинами в трехмерный каркас. В крупных пустотах каркаса располагаются щелочные или щелочноземельные катионы.

Если размеры ионов M^{2+} и M^{4+} близки (например, радиус иона Ti^{4+} 0,064 нм, Mg^{2+} 0,074 нм, Co^{2+} 0,078 нм, Fe^{2+} 0,080 нм), то возникает структура типа *ильменита* $FeTiO_3$ с гексагональной плотнейшей упаковкой ионов кислорода, октаэдрические пустоты которой заняты катионами: две трети их заполнены ионами M^{2+}, а одна треть — ионами M^{4+}. Структура ильменита подобна структуре корунда α-Al_2O_3 (см. т. 2, рис. 4.11), в которой вместо ионов Al^{3+} поочередно расположены ионы Fe^{2+} и Ti^{4+}.

Если же размер иона M^{2+} существенно больше размера M^{4+} (радиус Ti^{4+} 0,064 нм, Zr^{4+} 0,082 нм, Hf^{4+} 0,082 нм, Ca^{2+} 0,104 нм, Sr^{2+} 0,120 нм, Ba^{2+} 0,138 нм), то образуется структура типа *перовскита* $CaTiO_3$ (см. т. 3, кн. 1, рис. 1.19).

Многие ортотитанаты и ортоцирконаты двухвалентных металлов $M_2^{II}MO_4$ (M^{II} = Mg, Zn, Mn, Fe) имеют структуру типа *шпинели* (см. т. 3, кн. 1, рис. 1.21), в которой катионы занимают как тетраэдрические, так и октаэдрические пустоты в кубической плотнейшей упаковке атомов кислорода. Известны также титаносиликаты, например $[H_3O]K_3Ti_4O_4(SiO_4)_3 \cdot 3H_2O$, в которых октаэдры $[TiO_6]$ связаны с кремнекислородными тетраэдрами в единый каркас.

Титанаты, цирконаты и гафнаты щелочных металлов растворяются в воде, их водные растворы неустойчивы и со временем разлагаются вследствие гидролиза. Для ускорения процесса через раствор пропускают углекислый газ:

$$K_2TiO_3 + (x + 1)H_2O + 2CO_2 = TiO_2 \cdot xH_2O\downarrow + 2KHCO_3$$

Соединения двух- и трехвалентных металлов в воде нерастворимы, для их разложения используют кислоты.

При длительном взаимодействии гидратированных диоксидов титана, циркония и гафния с концентрированными растворами щелочей образуются гексагидроксокомплексы, которые содержат октаэдрические анионы $[M(OH)_6]^{2-}$. Они могут быть выделены из растворов в виде солей с крупными катионами металлов, например $K_2[Ti(OH)_6]$, $K_2[Hf(OH)_6]$.

---

* В структуре Li_4TiO_4 титан и литий находятся в тетраэдрическом окружении из атомов кислорода (см.: *Gunawardane R. P., Sumathipala H. H., Senadeera J. K. et al.* // J. Solid State Chem.— 1994. — V. 112. — P. 70); в Ba_2TiO_4 также присутствуют тетраэдры $[TiO_4]$; в цирконатах и гафнатах координационное число металла всегда равно шести.

Восстановление титанатов щелочных металлов водородом приводит к образованию титановых бронз Na_xTiO_2 (x = 0,20—0,25) — кристаллических порошков иссиня-черного цвета, обладающих металлическим блеском и металлической проводимостью. Они имеют структуру рутила, в пустотах которой расположены атомы щелочного металла.

Гидроксиды и соли элементов в низких степенях окисления

Устойчивость соединений элементов в низких степенях окисления уменьшается в ряду Ti — Zr — Hf, поэтому наиболее изучены соединения титана. Темно-фиолетовый осадок гидроксида $Ti(OH)_3$ осаждается при действии щелочи на соли титана(III). Он не растворяется в щелочах, т.е. проявляет осно́вные свойства. Подобно другим соединениям титана(III) гидроксид $Ti(OH)_3$ является сильным восстановителем (см. рис. 2.1): например, восстанавливает нитрат-ион до аммиака NH_3:

$$8Ti(OH)_3 + NaNO_3 + (8x - 10)H_2O = 8TiO_2 \cdot xH_2O + NH_3 + NaOH$$

на воздухе легко окисляется:

$$4Ti(OH)_3 + O_2 + (x - 6)H_2O = 4TiO_2 \cdot xH_2O$$

Соли титана(III) получают восстановлением растворов солей титанила цинком, железом, дитионитом или электрохимическим методом, например:

$$2TiOSO_4 + Fe + 2H_2SO_4 = Ti_2(SO_4)_3 + FeSO_4 + 2H_2O$$

а также растворением металлического титана в неокисляющих кислотах. Фиолетовая окраска акваиона $[Ti(H_2O)_6]^{3+}$ с позиций теории кристаллического поля объясняется переходом электрона с t_{2g}- на e_g-орбиталь с поглощением энергии, соответствующей энергии расщепления Δ_o = 20 300 см$^{-1}$, т.е. желто-зеленой части видимого спектра.

Ионы $[Ti(H_2O)_6]^{3+}$ входят в состав ряда твердых кристаллогидратов, например титановых квасцов $[M(H_2O)_6]^+[Ti(H_2O)_6]^{3+}(SO_4^{2-})_2$, где M = Rb, Cs.

Безводный сульфат титана(III) $Ti_2(SO_4)_3$ — вещество зеленого цвета. Кислый сульфат титана(III) $Ti_2(SO_4)_3 \cdot H_2SO_4 \cdot 8H_2O$ представляет собой комплексную кислоту $[H_5O_2][Ti(SO_4)_2(H_2O)_2]$*. В водных растворах соли титана(III) сильно гидролизованы, константа гидролиза гексааквaиона равна примерно 0,1. Вследствие высокой кислотности в водных растворах не могут быть получены многие комплексные соединения титана(III), в которых лигандами выступают анионы слабых кислот, например цианиды. Их синтез проводят в неводных средах**. Фосфаты титана(III) $TiPO_4$, TiP_3O_9, $RbTiP_2O_7$ получают твердофазно.

Как и гидроксид, соли титана(III) проявляют восстановительные свойства: переводят Fe^{3+} в Fe^{2+}, обесцвечивают малиновый раствор $KMnO_4$:

$$5Ti_2(SO_4)_3 + 2KMnO_4 + 2H_2O = 10TiOSO_4 + K_2SO_4 + 2MnSO_4 + 2H_2SO_4$$

Соединения титана(II) способны вследствие высокой восстановительной активности ($E°(Ti^{3+}/Ti^{2+})$ = −1,2 В) разлагать воду с выделением водорода. Зеленый рас-

---

* *Trojanov S., Stiewe A., Kemnitz E.* // Z. Naturforsch. Teil B. — 1996. — Bd. 51. — S. 19.

** *Girolami G. S.* // J. Amer. Chem. Soc. — 1997. — V. 119. — P. 6251.

твор, образующийся при взаимодействии оксида титана(II) с охлажденной соляной кислотой, в течение короткого времени содержит ионы $[Ti(H_2O)_6]^{2+}$. Из зеленых растворов, полученных взаимодействием Ti с HF, выделены кристаллы соли $TiF_3(H_2O)_2$, состоящей из октаэдров $[Ti^{II}F_2(H_2O)_4]$, соединенных общими вершинами с октаэдрами $[Ti^{IV}F_6]$. При осаждении титана(IV) в виде $BaTiF_6$ образуются неустойчивые зеленые растворы аквакомплекса титана(II); при нейтрализации раствора щелочью выделяется черный осадок гидроксида $Ti(OH)_2$. Ион Ti^{2+} удалось стабилизировать в матрице NaCl и изучить его спектр: в нем содержатся две полосы, отвечающие переходам $^3T_{1g} \rightarrow {}^3T_{2g}$ и $^3T_{1g} \rightarrow {}^3T_{1g}$ (P); $\Delta_o = 8\,520$ см$^{-1}$. Комплексы титана(II) являются сильными восстановителями, способными присоединять N_2. Связь между атомами азота значительно ослабевает из-за сильного взаимодействия Ti—N, соответствующего двойной связи (Ti=N—N=Ti, расстояние Ti—N 0,177 нм, N—N 0,128 нм)*.

Гидроксиды и соли циркония и гафния в низших степенях окисления неустойчивы. В ряду Ti — Zr — Hf следует отметить усиление их осно́вных и восстановительных свойств.

2.7. ПЕРОКСОСОЕДИНЕНИЯ ЭЛЕМЕНТОВ ЧЕТВЕРТОЙ ГРУППЫ

Для титана и его аналогов характерны комплексные соединения, в которых роль лиганда выполняет ион пероксида O_2^{2-}. Например, при добавлении H_2O_2 к подкисленным растворам солей титанила появляется характерная желто-оранжевая окраска, интенсивность которой зависит от pH среды: сильнокислые растворы окрашены в оранжево-красный цвет, слабокислые и нейтральные — в желтый. Это используется для аналитического определения соединений Ti(IV) и пероксида водорода. Появление окраски обусловлено образованием различных пероксокомплексов:

$$[TiO(H_2O)_5]^{2+} + H_2O_2 \rightleftharpoons [Ti(O_2)(H_2O)_4]^{2+} + 2H_2O; \; K \approx 10^3 - 10^4.$$

При повышении концентрации кислоты молекулы воды в координационной сфере титана последовательно замещаются сульфатными группами:

$$[Ti(O_2)(H_2O)_4]^{2+} \overset{H_2SO_4}{\rightleftharpoons} [Ti(O_2)(H_2O)_2(SO_4)] \overset{H_2SO_4}{\rightleftharpoons} [Ti(O_2)(SO_4)_2]^{2-}$$

При упаривании раствора пероксида водорода и сульфата титанила в концентрированной серной кислоте выделяются красные кристаллы $Ti(O_2)(SO_4) \cdot 3H_2O$. Высаливание этанолом желтого раствора, полученного смешиванием сульфата титанила с пероксидом водорода (pH 8,6), приводит к выпадению желтого осадка пероксида титана $TiO_3 \cdot 2H_2O$, строение которого неизвестно. Предполагаемая структура гидропероксида титана $Ti(OH)_3(OOH)$ аналогична α-титановой кислоте.

Если через оранжево-красный раствор пероксокомплекса пропускать хлор, окраска исчезает вследствие окисления пероксид-ионов до кислорода:

$$[Ti(O_2)(H_2O)_4]^{2+} + Cl_2 + 2H_2O = [TiO(H_2O)_5]^{2+} + O_2\uparrow + 2H^+ + 2Cl^-$$

Таким образом ионы титанила катализируют окисление пероксида водорода хлором**.

---

* *Hagadorn J. R., Arnold J.* // J. Amer. Chem. Soc. — 1996. — V. 118. — P. 893.

** *Thompson R. C.* // Inorg. Chem. — 1984. — V. 23. — P. 1794.

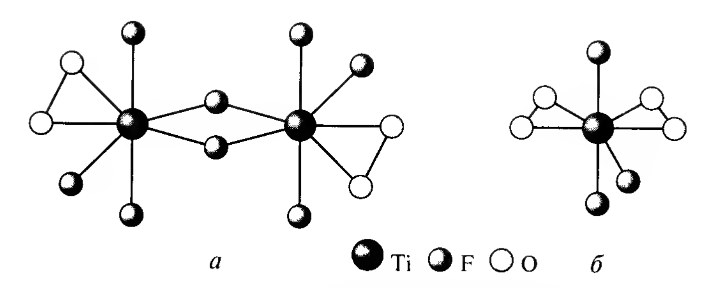


Рис. 2.16. Строение пероксоанионов титана(IV) в комплексах $K_4[Ti_2F_8(O_2)_2] \cdot H_2O$ (*а*); $K_3[TiF_3(O_2)_2]$ (*б*)

Введение второй, третьей и четвертой пероксидных групп в координационную сферу титана становится возможным лишь в щелочной среде. При этом желто-оранжевое окрашивание растворов пероксидных соединений титана исчезает, а образующийся бесцветный раствор содержит комплексы состава $[Ti(O_2)_2(H_2O)_2]$, $[Ti(O_2)_3(H_2O)]^{2-}$ и $[Ti(O_2)_4]^{4-}$. Из щелочных растворов в присутствии H_2O_2 спиртом можно выделить кристаллические соли, содержащие четыре пероксидные группы, например $K_4[Ti(O_2)_4] \cdot 6H_2O$. Обычно их получают действием щелочи на пероксид титана при температуре 0 °С.

Из насыщенных растворов K_2TiF_6 в пергидроле при pH 5—6 кристаллизуются оранжевые кристаллы димера $K_4[Ti_2F_8(O_2)_2] \cdot H_2O$ (рис. 2.16, *а*), содержащего мостиковые атомы фтора*, а из растворов в 70%-м пероксиде водорода выделен светло-желтый кристаллический комплекс $K_3[TiF_3(O_2)_2]$**. В нем атом титана находится в центре искаженной пентагональной бипирамиды, образованной тремя атомами фтора и двумя пероксогруппами, лежащими в экваториальной плоскости (рис. 2.16, *б*).

Цирконий и гафний, как и титан, образуют пероксиды, но в отличие от аналогичных соединений титана они не окрашены и не могут использоваться для аналитического определения металлов. Химия этих веществ практически не изучена. Известно, что при добавлении аммиака к охлажденным до температуры 0 °С водным растворам солей циркония и гафния, содержащим избыток 30%-го пероксида водорода, образуются белые осадки пероксидов $MO_3 \cdot 2H_2O$, по составу близких аналогичному соединению титана. Из раствора $ZrO_3 \cdot 2H_2O$ в концентрированном гидроксиде калия, содержащем пероксид водорода, были выделены кристаллы $K_4[Zr(O_2)_4] \cdot 6H_2O$***.

2.8. ГАЛОГЕНИДЫ ЭЛЕМЕНТОВ ЧЕТВЕРТОЙ ГРУППЫ

Тетрагалогениды. Среди галогенидов металлов четвертой группы наиболее важны тетрагалогениды $MГ_4$. Они представляют собой жидкости или легколетучие твердые вещества, пары́ которых состоят из тетраэдрических молекул (рис. 2.17, *а*).

---

* *Schmidt R., Pausewang G.* // Z. Anorg. Allg. Chem. — 1988. — Bd. 559. — S. 135.

** *Герасименко А. В., Буквецкий Б. В., Чернышов Б. Н., Диденко Н. А.* // Журн. неорган. химии. — 1990. — Т. 35. — С. 1611.

*** Взаимодействием $ZrOCl_2$ с KF и H_2O_2 получены кристаллы $K_6[Zr_3F_{12}(\mu\text{-}O_2)_3(H_2O)_2] \cdot 2H_2O$; см.: *Чернышев Б. Н., Диденко Н. А., Буквецкий Б. В. и др.* // Журн. неорган. химии. — 1989. — Т. 34. — С. 2786.

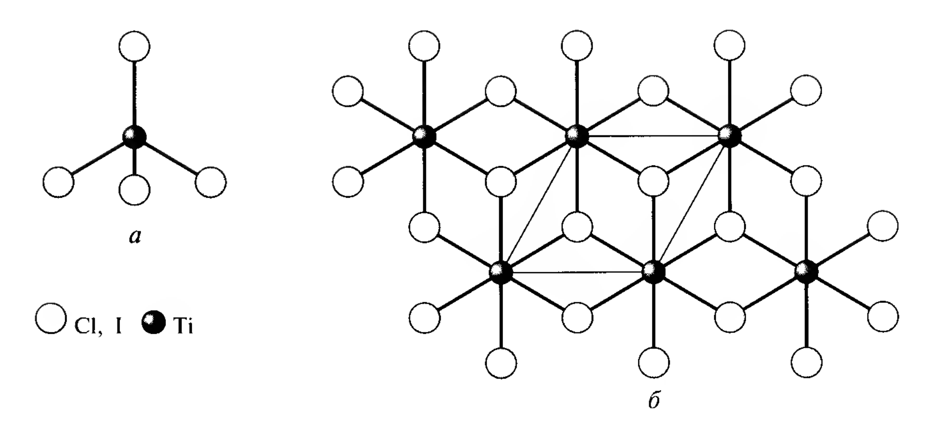


Рис. 2.17. Строение галогенидов титана(IV):

а — молекула $TiCl_4$; *б* — двойной слой в кристаллической структуре TiI_2

Тетраэдрическая структура сохраняется и в твердых галогенидах титана за исключением фторида TiF_4, который представляет собой полимер, состоящий из октаэдров $[TiF_6]$, связанных четырьмя общими вершинами. В галогенидах циркония и гафния атомы металла имеют более высокие координационные числа. Твердые тетрафториды циркония и гафния построены из квадратных антипризм (координационное число 8), тетрахлориды и тетрабромиды состоят из зигзагообразных цепей октаэдров $[MF_6]$, соединенных общими ребрами.

В ряду Ti — Zr — Hf повышаются температуры плавления и кипения однотипных галогенидов, что обусловлено усилением межмолекулярного взаимодействия (табл. 2.5). Наиболее высоко плавятся фториды благодаря значительной степени ионности связи.

Тетрафториды получают действием газообразного фтороводорода на соответствующие безводные тетрахлориды:

$$MCl_4 + 4HF \overset{t}{=} MF_4 + 4HCl$$

Удобный метод синтеза безводных тетрахлоридов и тетрабромидов — галогенирование* смеси диоксида соответствующего металла с углеродом, необходимым для связывания кислорода:

$$MO_2 + 2Cl_2 + 2C \xrightarrow{800\,^\circ C} MCl_4 + 2CO\uparrow$$

Тетраиодиды MI_4 получают взаимодействием оксидов с иодидом алюминия:

$$3TiO_2 + 4AlI_3 \overset{t}{=} 3TiI_4 + 2Al_2O_3$$

Безводные тетрагалогениды, особенно хлориды и бромиды, легко гидролизуются. Например, открытая склянка с хлоридом титана(IV) на воздухе «дымит», так как соединение реагирует с водяными пара́ми с выделением хлороводорода, дающего во влажном воздухе устойчивый аэрозоль:

$$TiCl_4 + (2 + x)H_2O = 4HCl + TiO_2 \cdot xH_2O$$

---

* В качестве хлорирующих агентов кроме Cl_2 используют CCl_4, S_2Cl_2, $SOCl_2$ и др.

Таблица 2.5

Свойства тетрагалогенидов металлов четвертой группы

Соединение	Окраска	Температура плавления, °С	Кристаллическая решетка	Координационное число
TiF_4	Бесцветная	284*	Молекулярная	4
$TiCl_4$	»	–24 (136**)	»	4
$TiBr_4$	Оранжевая	38 (233**)	»	4
TiI_4	Коричневая	155 (377**)	»	4
ZrF_4	Бесцветная	932	Каркас из октаэдров	8
$ZrCl_4$	»	437	Цепи из октаэдров	6
$ZrBr_4$	»	450	»	6
ZrI_4	Желтая	500	»	6
HfF_4	Бесцветная	1 025	Каркас из октаэдров	8
$HfCl_4$	»	432	Цепи из октаэдров	6
$HfBr_4$	»	425	»	6
HfI_4	Желтая	449	»	6

* Возгоняется.
** В скобках дана температура кипения (°С).

Таким образом, с безводными галогенидами необходимо работать в сухой камере или в герметичной аппаратуре под давлением инертного газа. Фториды циркония и гафния менее подвержены гидролизу.

Гидролиз тетрагалогенидов при комнатной температуре, как правило, не протекает до конца, а заканчивается на стадии образования оксосолей MOX_2. Это объясняется резким понижением pH раствора вследствие образования галогеноводородной кислоты HX, которая стабилизирует оксо- или гидроксокатионы. Происходящие при этом процессы родственны описанным в подразд. 2.9 на примере солей кислородсодержащих кислот.

Так, при растворении $ZrCl_4$ в воде образуется цирконилхлорид $ZrOCl_2 \cdot 8H_2O$, содержащий тетрамерный ион $[Zr_4(OH)_8(H_2O)_{16}]^{8+}$, устойчивый даже в среде концентрированной HCl. Из раствора, образовавшегося при гидролизе тетрахлорида титана, выделены кристаллы оксосоли $[Ti_8O_{12}(H_2O)_{24}]Cl_8$, в катионе которой атомы титана связаны между собой двенадцатью оксомостиками* (см. рис. 2.10, *а*).

Тетрафториды циркония и гафния слабо подвержены гидролизу и могут быть получены взаимодействием их оксидов с плавиковой кислотой. Из водных растворов они выделяются в виде гидратов $MF_4 \cdot 3H_2O$, которые состоят из цепей, образованных мостиковыми атомами фтора**. При быстром нагревании тригидраты гидролизуются до оксофторидов MOF_2.

Тетрагалогениды и особенно хлориды и бромиды за счет свободных π-разрыхляющих орбиталей ведут себя как кислоты Льюиса, растворяясь в водных

* *Reichmann M. G., Hollander F. J., Bell A. A.* // Acta Cryst. C. — 1987. — V. 43. — P. 1681.
** *Hall D., Rickard C. E. F., Waters T. N.* // J. Inorg. Nucl. Chem. — 1971. — V. 33. — P. 2395.

растворах и расплавах галогенидов щелочных металлов с образованием комплексных соединений; например, $M^I_2[TiCl_6]$, $M^I_2[MF_6]$, $M^I_3[MF_7]$, $M^{II}_2[MF_8]$, где M = Zr, Hf; $M^I = NH_4$, K, Rb, Cs; M^{II} = Mg, Ca, Ni, Cu и др. Получаемая растворением хлорида титана(IV) в концентрированной соляной кислоте гексахлоротитановая кислота $H_2[TiCl_6]$ относится к сильным, подобно другим комплексным кислотам. Она известна только в растворах, по мере разбавления которых гидролизуется.

В отличие от гексафторотитанатов гексахлоротитанаты хорошо растворяются в воде и разбавленной HCl. Растворение сопровождается гидролизом, при котором ионы хлора во внутренней сфере комплекса замещаются ионами OH^-. Кристаллизующиеся из растворов соединения $M^I_2[Ti(OH)_4Cl_2]$ при нагревании до 175—200 °С превращаются в безводные тетрахлорооксотитанаты типа $Rb_2[TiOCl_4]$, $Cs_2[TiOCl_4]$, плавящиеся без разложения. Безводные гексахлоротитанаты, например $K_2[TiCl_6]$, получены в неводной среде.

Гексафтороцирконаты и гексафторогафнаты устойчивы при нагревании и слабо подвержены гидролизу. Они хорошо растворяются в воде, причем растворимость гексафторогафнатов в полтора раза выше, чем гексафтороцирконатов. Это используется для разделения циркония и гафния методом дробной кристаллизации.

Устойчивость и температура плавления однотипных комплексных соединений увеличиваются с ростом радиуса внешнесферного иона щелочного металла и уменьшением размера галогена. Все гексахлорогафнаты несколько прочнее соответствующих соединений циркония: они имеют более низкие энтальпии образования, более высокие температуры плавления, кипения, менее подвержены гидролизу. В отличие от гексафторо- и гексахлорометаллатов гексабромометаллаты и гексаиодометаллаты неустойчивы.

При взаимодействии $TiCl_4$ со спиртами ROH в присутствии аммиака или щелочей образуются алкоксиды, или алкоголяты, $Ti(OR)_4$:

$$TiCl_4 + 4ROH + 4NH_3 = Ti(OR)_4 + 4NH_4Cl$$

Алкоголяты титана, циркония и гафния — жидкие или твердые легко сублимирующиеся вещества, растворимые в органических растворителях; они используются для получения оксидных сегнето- и пьезоэлектриков, высокотемпературных сверхпроводников и других материалов в виде объемной керамики и тонких пленок. Многие из них представляют собой тетрамеры, например алкоголят $[Ti(OC_2H_5)_4]_4$, в котором атомы титана связаны друг с другом мостиковыми этоксигруппами. При получении оксидной керамики «алкоголятным методом» к спиртовым растворам алкоголятов добавляют воду и проводят гидролиз, в результате которого образуются оксогидроксиды. Это снижает температуру термической обработки и ускоряет образование сложных оксидов с высокой химической и фазовой однородностью.

Тетрахлорид титана выгодно сочетает льюисову кислотность с водоотнимающим действием, благодаря чему находит применение в органическом синтезе. Например, при обработке циклогексанола раствором $TiCl_4$ в бензоле при 20 °С образуется циклогексилбензол в выходом 91 %.

Безводные тетрагалогениды металлов четвертой группы используют как исходные вещества при получении и очистке металлов (иодидное рафинирование), синтезе белил и керамик на основе TiO_2 и ZrO_2, алкоголятов, в качестве катализаторов в процессах полимеризации, гидрирования, окисления.

Тригалогениды. Общим методом синтеза тригалогенидов служит высокотемпературное восстановление высших галогенидов металлами или водородом:

$$2TiCl_4 + H_2 \xrightarrow{650\,°C} 2TiCl_3 + 2HCl$$

Гидратированный трихлорид титана может быть получен при действии цинка на солянокислый раствор хлорида титана(IV), содержащий гексахлоротитановую кислоту:

$$2H_2[TiCl_6] + Zn = 2TiCl_3 + ZnCl_2 + 4HCl$$

О протекании реакции свидетельствует появление красно-фиолетовой окраски, характерной для солей титана(III).

Безводные тригалогениды представляют собой окрашенные (фиолетовый TiF_3, черно-зеленый $ZrCl_3$) кристаллические вещества, построенные из связанных общими ребрами октаэдров (табл. 2.6). В тригалогенидах титана связь металл—металл отсутствует. Низкие значения магнитных моментов низших галогенидов циркония и гафния указывают на их кластерное строение.

Всем этим веществам свойственна высокая восстановительная активность, возрастающая вниз по группе. Тригалогениды титана способны существовать в водных растворах, однако на воздухе постепенно окисляются:

$$4TiCl_3 + O_2 + 2H_2O = 4TiOCl_2 + 4HCl$$

Из них наиболее устойчив трифторид TiF_3, который при комнатной температуре не реагирует с кислородом. Тригалогениды циркония и гафния, напро-

Таблица 2.6

Низшие галогениды титана

Соединение	Окраска	Структура	Стандартная энтальпия образования, кДж/моль	Поведение при нагревании
TiF_3	Фиолетовая	Типа VF_3	–1319	$4TiF_3 \xrightarrow{950\,°C} 3TiF_4 + Ti$
α-$TiCl_3$	»	Типа BiI_3	–691	$2TiCl_3 \xrightarrow{475\,°C} TiCl_4 + TiCl_2$
β-$TiCl_3$	Коричневая	Октаэдры, соединенные ребрами	–691	$\beta\text{-}TiCl_3 \xrightarrow{300\,°C} \alpha\text{-}TiCl_3$
$TiBr_3$	Фиолетовая	Типа BiI_3	–553	$2TiBr_3 \xrightarrow{400\,°C} TiBr_4 + TiBr_2$
TiI_3	»	Типа NbI_3	–335	$2TiI_3 \xrightarrow{350\,°C} TiI_4 + TiI_2$
$TiCl_2$	Черная	Типа CdI_2	–477	Плавится при 1 035 °C
$TiBr_2$	»	»	–398	$TiBr_2 \xrightarrow{>400\,°C} Ti + Br_2$
TiI_2	»	»	–255	$TiI_2 \xrightarrow{>400\,°C} Ti + I_2$

Безводный хлорид титана(IV) — катализатор полимеризации олефинов

Немецкий химик К. Циглер и независимо от него итальянский химик Дж. Натта предложили использовать безводный $TiCl_4$ как катализатор для полимеризации олефинов, например этилена $CH_2{=}CH_2$ и пропилена $CH_3{-}CH{=}CH_2$. Процесс не требует высоких давлений и протекает в органических растворителях при комнатной температуре. Это вызвало настоящий прорыв в производстве полимерных упаковочных и конструкционных материалов, а К. Циглеру и Дж. Натта в 1963 г. присуждена Нобелевская премия по химии.

Возможная схема механизма реакции полимеризации этилена на продуктах реакции $TiCl_4$ и триэтилалюминия $Al(C_2H_5)_3$ представлена на рис. 2.18. Реакция происходит на дефектах поверхности твердого кристаллического $TiCl_3$ — вакансиях атомов титана V_{Ti} и ионах Ti^{3+}, показанных на схеме кружочками. Для образования вакансий и ионов Ti^{3+} исходный $TiCl_4$ предварительно частично восстанавливают. Реакция начинается с замещения атома Cl на алкильную группу (стадия I) и присоединения этилена к координационно ненасыщенному атому титана (стадия II). Координация алкена атомом титана поляризует связь С—С и вызывает миграцию алкильной группы с неподеленной электронной парой к этилену (стадия III; *цис*-присоединение), при этом вновь возникает вакансия. Реакция полимеризации продолжается (стадия IV), и таким образом происходит рост цепи. Освобождение полимера происходит путем отщепления водорода от соседней группы $-CH_2-$ (β-элиминирование), при этом цепь обрывается. Стереоспецифичность процесса объясняется наличием стерических ограничений на ориентацию молекул алкена в координационной сфере по отношению к растущей цепи. Стереорегулярность полимера обусловливает его высокую температуру плавления и механические свойства. При полимеризации часть катализатора теряется, однако потери эти невелики; например, на получение 1 т полипропилена затрачивается 5 г катализатора*.

---

* *Buhm L. L.* // Angew. Chem. Int. Ed. — 2003. — V. 42. — P. 5010.

Рис. 2.18. Схема полимеризации этилена на катализаторе Циглера—Натта

Методы разделения циркония и гафния

Цирконий и гафний имеют практически равные атомные радиусы, что приводит к необычайной близости свойств как простых веществ, так и соединений этих элементов. Гафний способен изоморфно замещать цирконий практически во всех минералах — его содержание в цирконе в среднем достигает 1 %, что соответствует отношению кларков этих элементов (циркония в земной коре содержится примерно в 100 раз больше, чем гафния). В то же время свойства атомов этих двух элементов сильно различаются. Цирконий в отличие от гафния имеет малое сечение захвата нейтронов, поэтому для изготовления оболочек («футляров») тепловыделяющих элементов в реакторах требуется металл, свободный от примеси гафния. Разделение циркония и гафния представляет собой сложную химическую задачу. Ее решение основано на различии свойств некоторых их соединений, которое тем значительнее, чем сложнее состав вещества. Исторически первым методом, позволившим разделить цирконий и гафний, стала *дробная кристаллизация* — многократная перекристаллизация солей обоих элементов. Если растворимости простых солей циркония и гафния, например сульфатов, необычайно близки, то растворимости некоторых комплексных соединений заметно различаются. Примером могут служить гексафторометаллаты $K_2[MF_6]$: в 1 л насыщенного раствора при температуре 20 °С содержится 36,5 г $K_2[ZrF_6]$ и 72,0 г $K_2[HfF_6]$. Во избежание гидролиза перекристаллизацию проводят в 78%-й плавиковой кислоте. Разной растворимостью обладают и другие комплексные соли, например сульфаты $K_2[M(SO_4)_3]$, цитраты, оксалаты, тиоцианаты.

Важнейшим методом разделения в настоящее время служит *экстракция* — извлечение соединений из одной жидкой фазы в другую. Комплексы циркония обладают большей устойчивостью, чем комплексы гафния, поэтому его ионы легче экстрагируются из сильнокислых растворов различными лигандами, например метилизобутилкетоном (МИБК) или трибутилфосфатом (ТБФ):

H_3C, CH_3, O, CH_3

МИБК

O, O=P—O, O

ТБФ

Цирконий при этом переходит в органический слой в виде комплекса $Zr(NO_3)_4 \cdot 2ТБФ$:

$$[Zr(OH)_2]^{2+} \cdot aq + 2H^+ \cdot aq + 4NO_3^- \cdot aq + 2ТБФ = Zr(NO_3)_4 \cdot 2ТБФ + 2H_2O$$

а гафний остается в водном растворе. В промышленности процесс проводят в 5 М HNO_3: при меньшей концентрации кислоты в растворе присутствуют полиядерные гидроксо- или оксокомплексы, которые практически не экстрагируются. При увеличении концентрации кислоты более 8 моль/л начинается экстракция молекул HNO_3:

$$H^+ \cdot aq + NO_3^- \cdot aq + ТБФ = HNO_3 \cdot ТБФ$$

которая конкурирует с экстракцией ионов металла. Экстракционный способ разделения — самый эффективный, он позволяет получать соединения циркония с содержанием гафния менее 0,002 %.

Метод ионного обмена также основан на разной устойчивости комплексных соединений циркония и гафния. В кислых (6 М HCl) растворах на катионообменной смоле лучше сорбируется гафний, а при последующей ее обработке лимонной кислотой первым вымывается (элюирует) цирконий, поскольку он образует более устойчивые комплексы.

При хлорном способе переработки циркона разделение тетрахлоридов циркония и гафния было бы удобно проводить *методом ректификации* (*фракционной дистилляции*). Для этого предложено использовать узкий температурный интервал, в котором при повышенном давлении оба вещества превращаются в жидкости с разной летучестью. Данный метод апробирован на лабораторных установках, но пока не нашел промышленного применения.

тив, не только легко окисляются на воздухе, но и восстанавливают воду с выделением водорода:

$$2ZrBr_3 + (4 + x)H_2O = 2ZrO_2 \cdot xH_2O\downarrow + 6HBr + H_2\uparrow$$

Водные растворы хлорида, бромида и иодида титана(III) стабильны только в инертной атмосфере. При концентрировании из них кристаллизуются гексагидраты, например $[TiCl_2(H_2O)_4]Cl \cdot 2H_2O$, имеющий фиолетовую окраску*. Одновременным растворением безводного галогенида титана(III) и галогенида щелочного металла в концентрированной соляной кислоте получают комплексные соли, например красно-фиолетовые кристаллы $Cs_2TiCl_5 \cdot 4H_2O$, имеющие строение $Cs_2[TiCl_2(H_2O)_4]Cl_3$**.

При нагревании твердые тригалогениды диспропорционируют (см. табл. 2.6).

Дигалогениды. Дигалогениды титана представляют собой черные кристаллические вещества со слоистой структурой (структурный тип CdI_2; см. гл. 8). Большие расстояния между атомами титана (0,343 нм в $TiCl_2$ и 0,412 нм в TiI_2) исключают возможность прямого взаимодействия Ti—Ti подобно тому, как это осуществляется в кластерах. Эти вещества синтезируют восстановлением три- или тетрагалогенидов:

$$TiCl_4 + Ti \xrightarrow{800\,^{\circ}C} 2TiCl_2$$

При более высокой температуре протекает обратная реакция. Восстановление тетрахлорида титана натрием в тетрагидрофуране приводит к образованию синих растворов, содержащих сольватированный хлорид титана(II).

* Вещество изотипно другим хлоридам $[MCl_2(H_2O)_4]Cl \cdot 2H_2O$ (M = V, Fe); см.: *Spundflasche E., Fink H., Seifert H.J.* // Z. Anorg. Allg. Chem. — 1989. — Bd. 579. — S. 143. Ранее ошибочно считали, что фиолетовый гидрат имеет строение $[Ti(H_2O)_6]Cl_3$. При добавлении эфира к фиолетовому раствору соли, охлаждении и насыщении раствора хлороводородом выделяется зеленый гидрат $TiCl_3 \cdot 6H_2O$ неизвестного строения. Он неустойчив и легко переходит в фиолетовую форму.

** *McCarthy P.J., Richardson M.F.* // Inorg. Chem. — 1983. — V. 22. — P. 2979.

Низшие галогениды циркония

Монохлориды ZrCl и HfCl — термодинамически устойчивые вещества, мало летучие; в вакууме не разлагаются до 900 °C, обладают высокой электропроводностью. Например, хлорид циркония(I) синтезируют восстановлением тетрахлорида циркония в вакуумированных танталовых трубках:

$$3Zr + ZrCl_4 \xrightarrow{600-800\,^\circ C} 4ZrCl$$

Эти соединения лишь формально можно рассматривать как производные металлов со степенью окисления +1. Они имеют слоистую графитоподобную структуру (рис. 2.19, *а*), содержащую слои металла и галогена.

При нагревании в токе водорода галогенид циркония(I) превращается в смесь гидрида и галогенида циркония(II):

$$2ZrCl + H_2 \xrightarrow{600\,^\circ C} ZrH_2 + ZrCl_2$$

При восстановлении высших галогенидов порошком циркония образуются порошки, которым длительное время приписывали формулу ZrX_2 (X = Cl, Br, I):

$$ZrX_4 + Zr \overset{t}{=} 2ZrX_2$$

В работах, проводимых под руководством Ф. Коттона, показано, что эти вещества представляют собой октаэдрические кластеры Zr_6X_{12}, в центрах которых расположен атом примеси. Таким образом, формула соединения имеет вид $[Zr_6X_{12}Z]$, где Z = H, B, C, N и др.

Атомы циркония непосредственно соединены друг с другом, образуя октаэдр, а также дополнительно связаны мостиковыми атомами галогена (рис. 2.19, *б*). Отдельные кластеры соединены друг с другом в более сложные структуры посредством мостиковых атомов галогена.

Если взаимодействие хлорида циркония(I) с водородом проводить в присутствии хлорида калия, то образуется кластерный хлороцирконат $K_2Zr_7Cl_{18}$, который построен из октаэдрических кластеров Zr_6Cl_{12}, связанных через мостиковые атомы хлора с атомом циркония:

$$16ZrCl + 2KCl + 9H_2 = K_2Zr_7Cl_{18} + 9ZrH_2$$

Структура соединения такова, что на один кластер Zr_6Cl_{12} приходится один атом циркония, находящийся в октаэдре из атомов хлора, и два атома калия (рис. 2.19, *в*), что и дает общую стехиометрию $K_2(Zr_6Cl_{12})(ZrCl_6)$ или $K_2Zr_7Cl_{18}$*.

* *Imoto H., Corbett J.D., Cisar A.* // Inorg. Chem. — 1981. — V. 20. — P. 145.

Известен хлорид титана(II, IV) $Ti^{IV}Ti_6^{II}Cl_{16}$, содержащий треугольные кластеры $[Ti_3]^{6+}$ со связями Ti—Ti 0,3 нм. При замене атомов титана(IV) на натрий образуется $Na_2Ti_3Cl_8$*.

* *Hinz D.J., Meyer G., Dedecke T., Urland W.* // Angew. Chem. Int. Ed. — 1995. — V. 34. — P. 71.

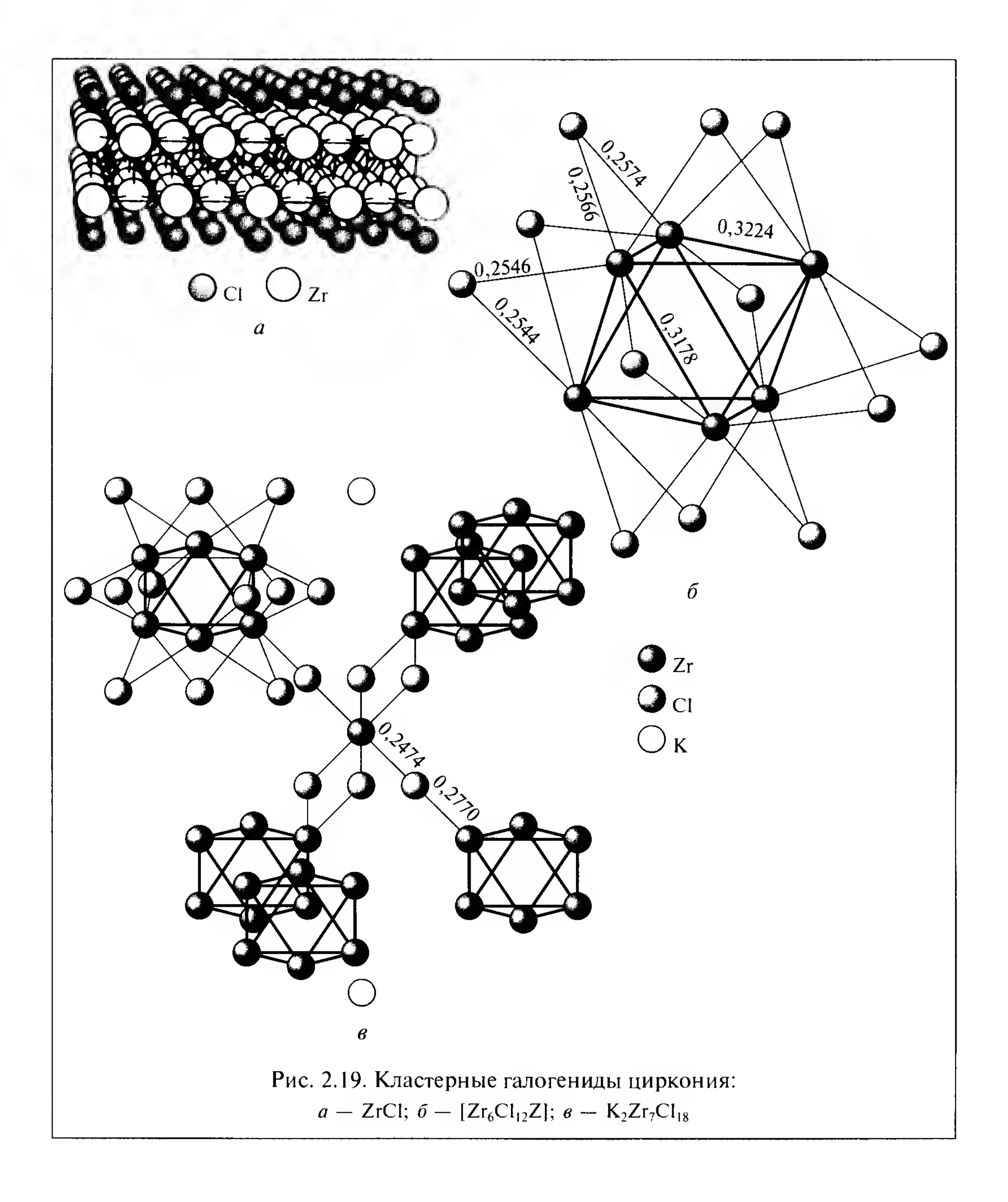


Рис. 2.19. Кластерные галогениды циркония:
а — ZrCl; *б* — $[Zr_6Cl_{12}Z]$; *в* — $K_2Zr_7Cl_{18}$

2.9. СОЕДИНЕНИЯ ЭЛЕМЕНТОВ ЧЕТВЕРТОЙ ГРУППЫ С ДРУГИМИ НЕМЕТАЛЛАМИ

Гидриды MH_2 — хрупкие металлоподобные вещества с широкими областями гомогенности (MH_{2-x}, $0 < x \leq 0{,}7$), относящиеся к структурному типу флюорита. Их синтезируют прямым гидрированием металлов. Реакция идет с выделением теплоты и обратима: при термической обработке в вакууме выше

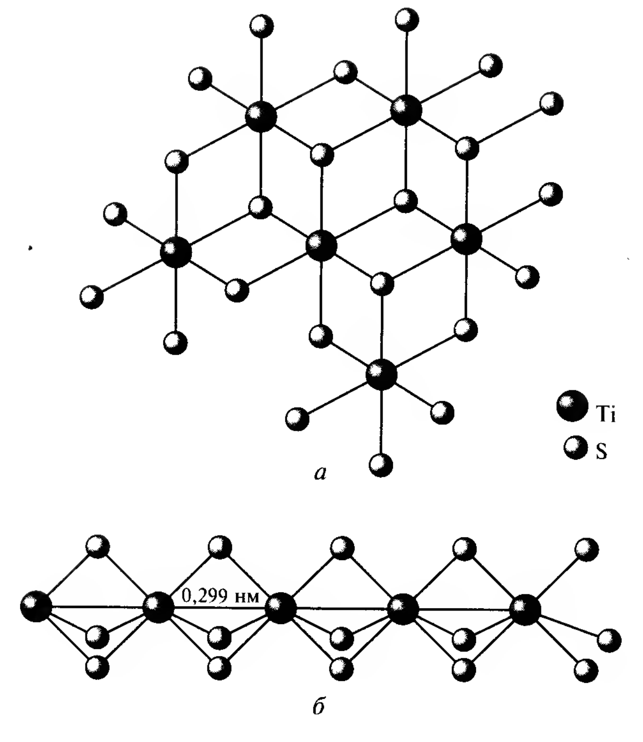


Рис. 2.20. Сульфиды титана(IV):
а — TiS_2; *б* — TiS_3

800 °С водород удаляется. Разложение гидридов используют для создания тонких пленок металлов. Гидрид титана TiH_2 применяют в качестве замедлителя нейтронов, в аккумуляторах водорода для водородной энергетики.

Сульфиды MS и MS_2* образуются при нагревании простых веществ в вакууме или инертной атмосфере, а также при взаимодействии паров тетрахлоридов с сероводородом. Их синтез не удается провести из водных растворов из-за необратимого гидролиза:

$$TiOSO_4 + (NH_4)_2S + 2H_2O = TiO_2 \cdot H_2O\downarrow + H_2S\uparrow + (NH_4)_2SO_4$$

Моносульфиды кристаллизуются в структурном типе NiAs (см. т. 2, гл. 7), дисульфиды MS_2 имеют слоистую структуру типа CdI_2, что обусловлено высокой долей ковалентности связей M—S (рис. 2.20). В ряду Ti — Zr — Hf степень ионности связи возрастает, что вызывает увеличение ширины запрещенной зоны: TiS_2, ZrS_2 — полупроводники, а HfS_2 — диэлектрик.

Кристаллические дисульфиды MS_2 устойчивы по отношению к воздуху и воде, при нагревании сгорают с образованием MO_2, при хлорировании превращаются в тетрахлориды:

$$MS_2 + 4Cl_2 = MCl_4 + 2SCl_2$$

---

* Известны также сульфиды промежуточного состава: Ti_3S_4, Ti_2S_3, Ti_4S_5, Ti_2S, Ti_8S_3 (*Furuseth S.* // J. All. Comp. — 1992. — V. 178. — P. 211). Черный сульфид TiS_3 получен из простых веществ при температуре 600 °С.

При обработке горячими концентрированными растворами кислот-окислителей и щелочей дисульфиды разлагаются, при сплавлении с сульфидами и дисульфидами активных металлов могут быть получены двойные сульфиды, например $BaTiS_3$.

Нитриды MN, карбиды MC и бориды MB кристаллизуются в структурном типе NaCl. Это очень твердые и тугоплавкие вещества (рис. 2.21), обладающие высокой электропроводностью. Прочность связи и температура плавления понижаются от карбидов к нитридам и далее к оксидам (табл. 2.7). Бориды в этом ряду занимают особое положение: по сравнению с карбидами у них из-за меньшего числа валентных электронов ослаблены связи металл — неметалл, но общее межатомное взаимодействие усилено за счет связей неметалл — неметалл. Наибольшим размером области гомогенности и соответственно наибольшей концентрацией вакансий характеризуются карбиды MC_{1+x}, $0 < x < 0{,}06$. В пределах области гомогенности с повышением концентрации вакансий изменяется параметр кристаллической решетки, ослабляется связь металл — неметалл, а значит, понижается твердость и температура перехода в пластическое состояние.

При обычных условиях нитриды, карбиды и бориды металлов четвертой группы химически инертны. При нагревании они растворяются в щелочах, царской водке.

Особенностью большинства боридов является наличие связей B—B. По мере увеличения содержания бора возникают цепочки (TiB), плоские сетки (TiB_2) и трехмерные каркасы (Ti_2B_5) из атомов бора. Связи между атомами бора ковалентные, но часть валентных электронов делокализована и усиливает металлическую составляющую хи-

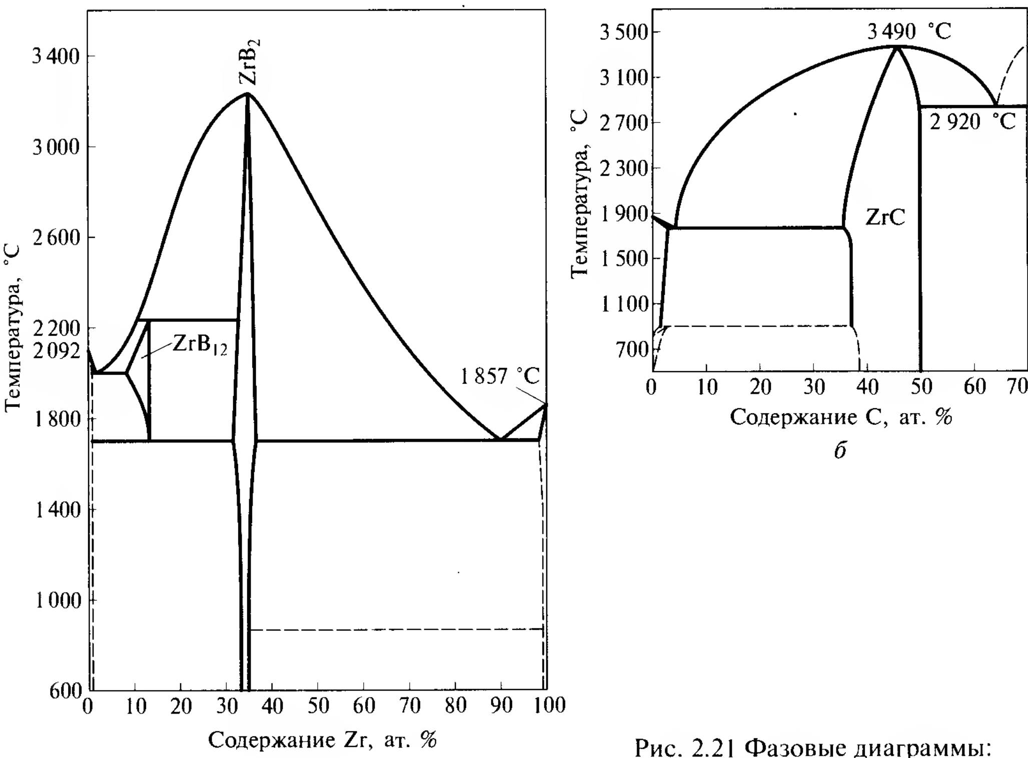


Рис. 2.21 Фазовые диаграммы:

а — система цирконий — бор; *б* — цирконий — углерод

Таблица 2.7

Свойства карбидов, нитридов и боридов титана, циркония и гафния

Соединение	Стандартная энтальпия образования, кДж/моль	Плотность, г/см^3	Температура плавления, °C
TiC	−184,6	4,94	3 067
ZrC	−196,8	6,57	3 420
HfC	−209,7	12,67	3 928
TiN	−338,1	5,43	2 877
ZrN	−365,5	7,30	2 980
HfN	−369,5	11,70	3 310
TiB_2	−323,9	4,50	2 980
ZrB_2	—	6,10	3 040
HfB_2	—	10,87	3 250

мической связи. Такой характер связи определяет аномально высокие температуры плавления, металлический блеск, высокие твердость, теплопроводность и электропроводность, последняя, например, для TiB_2 (рис. 2.22) почти в 10 раз больше электропроводности чистого металла. Бориды стойки к воздействию кислот, расплавов солей и металлов, высокотемпературному окислению.

Синтезируют карбиды, нитриды и бориды нагреванием простых веществ в вакууме или в атмосфере благородного газа при температуре 1 200—2 200 °C:

$$M + X \overset{t}{=} MX \quad (X = C,\ N,\ B)$$

Пленки MX можно нанести из газовой фазы взаимодействием галогенидов (или карбонилов) с углерод- или азотсодержащими газами в восстановительной атмосфере:

$$TiCl_4 + C_{n+1}H_m + H_2 \overset{t}{=} TiC + 4HCl + C_nH_{m-2}$$

$$Ti + NH_3 \overset{t}{=} TiN + {}^3\!/_2H_2$$

Дибориды образуются при металлотермическом восстановлении смеси оксидов TiO_2 и B_2O_3:

$$TiO_2 + B_2O_3 + 5Mg \overset{t}{=} TiB_2 + 5MgO$$

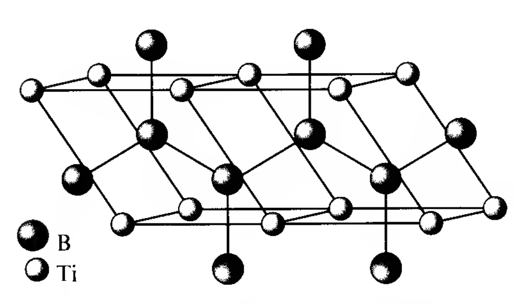


Рис. 2.22. Строение борида титана TiB_2

Высокая твердость обусловливает применение карбидов, нитридов и боридов для изготовления режущего инструмента и износостойких деталей. Сочетание ее с высокой термостойкостью позволяет использовать эти соединения в качестве конструкционных материалов для ракетных двигателей. Нитрид титана золотисто-желтого цвета применяют в качестве покрытий, заменяющих золото.

В 2004 г. появилось сообщение о синтезе азида титана(IV) по обменной реакции*

$$TiF_4 + 4(CH_3)_3SiN_3 \xrightarrow{CH_3CN} Ti(N_3)_4 + 4(CH_3)_3SiF$$

Вещество представляет собой оранжевые кристаллы, взрывающиеся от прикосновения к ним металлическим шпателем. Взаимодействием с $PPh_4(N_3)$ получены комплексы $[Ti(N_3)_5]^-$ и $[Ti(N_3)_6]^{2-}$.

Контрольные вопросы

1. В лабораторных условиях титан может быть получен восстановлением рутила гидридом кальция. Процесс проводят в атмосфере водорода при температуре 900 °C. Напишите уравнение реакции.

2. Как из минерала рутила, содержащего примеси оксидов железа(III) и алюминия, получить чистый диоксид титана? Напишите уравнения реакций и укажите условия их протекания.

3. Гафний практически не реагирует с растворами бромоводородной, хлорной, муравьиной и щавелевой кислот, однако при добавлении даже небольших количеств фторида аммония скорость реакции существенно возрастает. Чем это объясняется? Напишите уравнение реакции с одной из кислот.

4. При восстановлении оксида титана(IV) водородом при температуре 900 °C образуется Ti_3O_5 — темно-голубое вещество. Предположите, какие соединения образуются при взаимодействии Ti_3O_5 с концентрированной соляной кислотой. Какое соединение может быть получено, если восстановление TiO_2 водородом проводить при температуре 1 500 °C? Напишите уравнения реакций.

5. Нитраты и перхлораты циркония и гафния сходны по строению с соединениями титана. Предложите метод их синтеза. Выскажите предположение о том, что будет происходить при растворении безводного нитрата циркония: а) в воде; б) в концентрированной азотной кислоте; в) в насыщенном растворе нитрата калия, подкисленном азотной кислотой.

6. Какую среду (кислотную, щелочную) имеют водные растворы сульфата титанила, хлорида циркония, титаната натрия?

7. Почему при хранении раствора сульфата циркония pH раствора постепенно понижается?

8. В двух пробирках без этикеток находятся растворы нитратов циркония и гафния равной молярной концентрации; pH одного раствора 0,45, другого 0,40. В какой пробирке находится нитрат циркония? Мотивируйте ответ.

9. Приведите способы перевода рутила в соединения, растворимые в воде.

10. Если бы соли титана(II) удалось стабилизировать в водных растворах, как бы они гидролизовались: сильнее или слабее солей титана(III)? Мотивируйте ответ.

11. Чем обусловлена окраска титановоцезиевых квасцов, пероксидных соединений титана(IV)?

12. При действии на раствор сульфата титанила тиосульфатом натрия выпадает белый осадок. Напишите уравнение реакции.

---

* *Haiges R., Boatz J.A., Schneider S. et al.* // Angew. Chem. Int. Ed. — 2004. – V. 43. – P. 3148.

Глава 3
ХИМИЯ ЭЛЕМЕНТОВ ПЯТОЙ ГРУППЫ

3.1. ОБЩАЯ ХАРАКТЕРИСТИКА

В состав пятой группы входят ванадий $_{23}V$, ниобий $_{41}Nb$, тантал $_{73}Ta$ и радиоактивный элемент дубний $_{105}Db$. По причине небольшого периода полураспада химия дубния практически не изучена. Элементы пятой группы нечетные и образуют мало устойчивых изотопов: ниобий — один, ванадий и тантал — по два, однако содержание вторых изотопов очень мало (^{50}V — 0,250 %, ^{180}Ta — 0,012 %).

Ванадий был открыт в 1801 г. мексиканским минералогом А.М. дель Рио в мексиканской бурой свинцовой руде и назван сначала панхромием (греч. πᾶν — различное, χρῶμα — цвет), затем по красивому красному цвету нагретых солей — эритронием (греч. ἐρυτρός — красный).

В 1830 г. шведский химик Н. Г. Сефстрём обнаружил новый элемент в железной руде и назвал его ванадием в честь древнескандинавской богини красоты Ванадис. В 1831 г. немецкий химик Ф. Вёлер доказал тождественность ванадия и эритрония. В виде простого вещества металл был впервые получен английским химиком Г. Роско в 1869 г. восстановлением хлорида водородом. Исследователь обратил внимание на легкость металла (он легче железа, хотя и тяжелее алюминия) и на его высокую коррозионную устойчивость.

В 1801 г. был открыт еще один элемент — колумбий, обнаруженный английским химиком Ч. Хатчетом в минерале, найденном в Колумбии. А в 1802 г. шведский химик А. Г. Экеберг в минералах из Скандинавии открыл новый элемент, по свойствам настолько близкий к колумбию, что их первоначально считали за один элемент. Из-за трудности получения в чистом виде он был назван танталом по имени героя древнегреческой мифологии Тантала, осужденного на вечные страдания. Индивидуальность колумбия была доказана лишь в 1844 г., когда он вновь был открыт немецким исследователем Г. Розе и назван ниобием по имени Ниобы — дочери Тантала. Так ученый указал на сходство двух элементов.

Сообщение о синтезе элемента с порядковым номером 105 впервые появилось в 1967 г. в работах советских ученых из Объединенного института ядерных исследований в Дубне по бомбардировке $^{243}_{95}Am$ ядрами $^{22}_{10}Ne$. Тремя годами позже аналогичные результаты были получены американцами в Беркли при взаимодействии ядер калифорния-249 с ядрами азота-15:

$$^{15}_{7}N + ^{249}_{98}Cf \rightarrow ^{261}_{105}Db + 3^{1}_{0}n$$

По предложению советских ученых новый элемент был назван нильсборием Ns в честь выдающегося датского физика Нильса Бора, американские исследователи пред-

ложили для него название ганий На. Оба эти названия не были приняты IUPAC, который долгое время предлагал называть новые элементы исходя из их порядкового номера (элемент 105 унилпентиум Unp). Лишь в августе 1997 г. IUPAC утвердил для него название дубний Db. Все нуклиды дубния радиоактивны и имеют небольшой период полураспада; для наиболее долгоживущего изотопа $^{262}_{105}Db$ он составляет 34 с. Этот элемент был получен лишь в микроколичествах, и свойства его соединений практически не исследованы.

В основном состоянии атомы ванадия и тантала имеют электронную конфигурацию $(n-1)d^3ns^2$, в то время как атом ниобия — $4d^45s^1$, что объясняется близостью энергий энергетических подуровней 4*d* и 5*s*. Таким образом, элементы пятой группы имеют по пять валентных электронов. По мере увеличения атомного номера электронные оболочки уплотняются, о чем свидетельствуют рост значений первой энергии ионизации и характер изменения атомных и ионных радиусов в ряду V — Nb — Ta (табл. 3.1).

Таблица 3.1

Свойства элементов пятой группы

Свойство	V	Nb	Ta
Заряд ядра	23	41	73
Атомная масса	50,9415	92,9064	180,9479
Число стабильных изотопов	2	1	2
Электронная конфигурация в основном состоянии	$[Ar]3d^34s^2$	$[Kr]4d^45s^1$	$[Xe]4f^{14}5d^36s^2$
Энергия ионизации, кДж/моль:			
первая	651,3	652,2	728,5
вторая	1 418,3	1 379,7	1 563,1
третья	2 827,0	2 412,1	2 123
четвертая	4 505,8	3 695,4	3 184
пятая	6 300,5	4 872,5	4 342
Металлический радиус*, нм	0,134	0,145	0,146
Ионный радиус**, нм:			
M(II)	0,093	0,085	—
M(III)	0,078	0,084	0,081
M(IV)	0,073	0,083	0,080
M(V)	0,068	0,078	0,078
Электроотрицательность:			
по Полингу	1,63	1,60	1,50
по Оллреду—Рохову	1,45	1,23	1,33
Степень окисления***	(−3), (−1), 0, (+2), +3, +4, +5	(−1), 0, (+2), (+3), +4, +5	(−1), 0, (+2), (+3), (+4), +5

* Для координационного числа 12.

** Для координационного числа 6.

*** В скобках указаны неустойчивые степени окисления.

Размеры атомов изменяются немонотонно: при переходе от ванадия к ниобию радиус растет, а затем остается практически неизменным, что является следствием лантаноидного сжатия (см. табл. 3.1).

Таким образом, ниобий и тантал подобно цирконию и гафнию имеют одинаковые атомные и ионные радиусы, близкие значения электроотрицательности, сходные химические свойства. Растворимости их соединений различаются незначительно, поэтому разделение этих двух элементов вызывает большие трудности. Этому способствует также тот факт, что большинство родственных соединений ниобия и тантала изоструктурны. В то же время химия этих двух элементов существенно отличается от химии ванадия. В высшей степени окисления ниобий и тантал сходны с цирконием и гафнием, а в низких — с молибденом и вольфрамом.

В отличие от ванадия, присутствующего в водных растворах в виде тетраэдров $[VO_4]$ или октаэдров $[VO_6]$, для ниобия и тантала, имеющих большие ионные радиусы, характерны, как правило, высокие (от 6 до 9) координационные числа.

Для ванадия известны все степени окисления от –3 до +5. Из них в кислородных соединениях наиболее устойчива степень окисления +4 (в кислой среде) и +5 (в нейтральной и щелочной средах). Галогенидные лиганды часто стабилизируют степени окисления +2, +3. Так, пентахлорид ванадия вообще не существует, тетрахлорид ванадия при температуре 300 °С переходит в трихлорид, а при 500 °С — в дихлорид, что оказывается невозможным в кислородных соединениях. Степени окисления 0 и –1 реализуются в комплексах с π-акцепторными лигандами, например в карбонилах.

Для ниобия и тантала наиболее устойчива степень окисления +5. Соединения ниобия и тантала в низких степенях окисления представляют собой кластеры, состав которых не отвечает простейшим представлениям о валентности. Например, не существуют хлорид ниобия(II) или иодид тантала(III): вещества, образующиеся при восстановлении высших галогенидов, имеют зачастую гораздо более сложный состав и содержат отдельные кластерные группировки, из которых наиболее устойчива $[M_6X_{12}]$. Именно по этой причине сопоставлять химию ванадия в низких степенях окисления с химией других элементов группы не представляется корректным.

Для всех рассматриваемых элементов катионы $[M(H_2O)_n]^{5+}$ неизвестны, а химия водных растворов при pH, близких к нейтральным, осложнена процессами поликонденсации, приводящими к образованию изополи- и гетерополианионов.

Особенно богата химия водных растворов ванадатов(V), в которых реализуются сложные равновесия между разными катионными, нейтральными и анионными формами, построенными из кислородных тетраэдров $[VO_4]$ и октаэдров $[VO_6]$.

При переходе от элементов 3*d*-ряда к 4*d*- и 5*d*-элементам увеличение размера *d*-орбиталей приводит к упрочнению *d*—*d*-перекрывания и росту ковалентного вклада в металлическую связь. Именно этим объясняется возрастание твердости, температур плавления и кипения металлов пятой группы в ряду V — Nb — Ta, а также ослабление химической активности.

Несмотря на отрицательные значения электродных потенциалов пар M^{n+}/M^0, все три металла не вытесняют водород из разбавленных кислот (кроме HF), а

ниобий и особенно тантал вообще с трудом растворяются даже в кислотах-окислителях.

С увеличением степени окисления элемента возрастает доля ковалентности связи, что может быть проиллюстрировано общей тенденцией к понижению температуры плавления оксидов ванадия и постепенной смене оснóвных свойств амфотерными и кислотными. Так, оксид VO (температура плавления 1 830 °C) основный, а высший оксид ванадия V_2O_5 (температура плавления 685 °C) проявляет преимущественно кислотные свойства; низший фторид ванадия VF_2 — это тугоплавкое кристаллическое вещество, а высший фторид VF_5 — легколетучая жидкость.

При уменьшении степени окисления одновременно с усилением оснóвных свойств возрастает и восстановительная способность. Наиболее сильными восстановителями являются соединения ванадия(II): ионы V^{2+} способны вытеснять водород из воды, восстанавливать молекулярный азот до аммиака. Теоретически соединения ниобия и тантала должны были бы обладать еще более сильными восстановительными свойствами, но ионы Nb^{2+} и Ta^{2+} образуют кластеры и тем самым приобретают большую устойчивость. Соли ванадия(III) в отличие от соединений ванадия(II) не вытесняют водород из воды, но и они — типичные восстановители. В высшей степени окисления ванадий проявляет уже окислительные свойства, которые заметны лишь в сильнокислых растворах; при повышении pH значение потенциала восстановления резко уменьшается.

Окислительные свойства соединений в высшей степени окисления ослабевают при переходе от ванадия к ниобию и танталу. Так, ванадий может быть восстановлен водородом в момент выделения до степени окисления +2, ниобий — до степени окисления +3, соединения тантала в реакцию практически не вступают.

При движении вниз по группе возрастает также степень ионности связи, о чем свидетельствуют повышение температуры плавления высших оксидов (V_2O_5 — 685 °C, Nb_2O_5 — 1 490 °C, Ta_2O_5 — 1 872 °C), повышение основности гидратированных высших оксидов (pH осаждения из кислых растворов указанных выше оксидов составляет 0,6, 1,0 и ~ 1,5 соответственно), уменьшение способности высших фторидов к гидролизу.

В то же время рассуждения об усилении ионных свойств соединений элементов в степени окисления +3 при движении вниз по группе и ослаблении степени гидролиза тригалогенидов теряют смысл, если учитывать принципиально разное строение этих веществ. Так, бромид ванадия(III) в водных растворах сильно гидролизован, в то время как гидролиз кластерных бромидов ниобия и тантала M_3Br_8, близких по составу к трибромидам, практически не протекает.

Все ионы металлов с конфигурацией d^0 являются жесткими кислотами и обычно имеют малую склонность к образованию комплексов. Известен ряд комплексов M^{+5}, в частности фторидные. Склонность к комплексообразованию в водных растворах повышается с ростом заряда катиона ванадия, например в ряду VO_2^+ — VO^{2+} — V^{3+} логарифмы констант устойчивости комплексов с этилендиаминтетрауксусной кислотой возрастают от 15,6 до 18,0 и 25,9. Таким образом, среди них наиболее устойчивы комплексы ванадия(III) (табл. 3.2).

Таблица 3.2

Степени окисления, электронные конфигурации, координационные числа и геометрия соединений элементов пятой группы

Степень окисления	Электронная конфигурация	Координационное число	Геометрия	Примеры ионов и соединений	
				ванадия	ниобия, тантала
–1	d^6	6	Октаэдр	$[V(CO)_6]^-$	$[Nb(CO)_6]^-$
0	d^5	6	Октаэдр	$V(CO)_6$	—
+1	d^4	6	Октаэдр	$[V(bipy)_3]^+$	—
+2	d^3	6	Октаэдр	$[V(H_2O)_6]^{2+}$ $[V(CN)_6]^{4-}$	$NbCl_2(py)_4$
		6	Тригональная призма	VS	NbS
+3	d^2	4	Тетраэдр	$[VCl_4]^-$	—
		5	Тригональная бипирамида	$VCl_3(N(CH_3)_3)_2$	—
		6	Октаэдр	$[V(H_2O)_6]^{3+}$ $[V(C_2O_4)_3]^{3-}$	$[Nb_2Cl_9]^{3-}$
		6	Тригональная призма	—	$LiNbO_2$
		8	Додекаэдр	—	$[Nb(CN)_8]^{5-}$
+4	d^1	4	Тетраэдр	VCl_4	$[Nb(N(C_2H_5)_2)_4]^{4+}$
		5	Тригональная бипирамида	$VOCl_2(N(CH_3)_3)_2$	—
		5	Квадратная пирамида	$VO(acac)_2$	—
		6	Октаэдр	$VCl_4(bipy)$	$[MCl_6]^{2-}$
		7	Пентагональная бипирамида	—	$[NbF_7]^{3-}$
		8	Квадратная антипризма	—	$Nb(acac)_4$
+5	d^0	4	Тетраэдр	$VOCl_3$	$ScNbO_4$
		5	Тригональная бипирамида	VF_5(г.)	NbF_5(г.) TaF_5(г.)
		6	Октаэдр	VF_5(кр.), $[VF_6]^-$	$[NbF_6]^-$
		8	Додекаэдр	$[V(O_2)_4]^{3-}$	$[Nb(O_2)_4]^{3-}$
		8	Квадратная антипризма	—	$[TaF_8]^{3-}$

Карбонилы и металлоорганические соединения элементов пятой группы

Карбонил ванадия $V(CO)_6$ в отличие от карбонилов других 3*d*-металлов, несмотря на наличие неспаренного электрона, не склонен к димеризации, т.е. его формула не соответствует правилу Сиджвика. Карбонил ванадия представляет собой голубовато-зеленые, легко летучие неустойчивые кристаллы, которые воспламеняются на воздухе, а при температуре 60 °C разлагаются. Более устойчив анион $[V(CO)_6]^-$, полученный в виде натриевой соли при взаимодействии трихлорида ванадия с натрием и CO:

$$VCl_3 + 6CO + 4Na \xrightarrow{150\,°C;\ 30\ МПа;\ py} NaV(CO)_6 + 3NaCl$$

Аналогичные соединения известны также для ниобия и тантала.

Осторожное упаривание раствора, образующегося при действии на натриевую соль соляной кислоты, приводит к выделению гексакарбонила ванадия. Нейтральные карбонилы ниобия и тантала получить данным методом не удается. Описан синтез карбонилов при конденсации паров ванадия на замороженной смеси оксида углерода(II) и инертного газа, играющего роль матрицы. Аналогичным методом был получен комплекс с молекулярным азотом $V(N_2)_6$, изоэлектронный гексакарбонилу ванадия.

При взаимодействии трихлорида ванадия с натриевым производным циклопентадиена состава NaC_5H_5 образуются темно-фиолетовые кристаллы ванадоцена $V(\eta_5\text{-}C_5H_5)_2$ (рис. 3.1, *а*). Синтез ведут в тетрагидрофуране, в котором образующийся комплекс хорошо растворим. Известны и смешанные карбонилциклопентадиенилы ванадия, например $V(CO)_4(C_5H_5)$. Все эти вещества при контакте с воздухом мгновенно разлагаются.

Ниобий и тантал не образуют соединений со структурой ванадоцена. Их циклопентадиенильные производные представляют собой либо димеры со связью металл—металл, например $Nb_2H_2(\eta_5,\eta_1\text{-}C_5H_4)_2(\eta_5\text{-}C_5H_5)_2$ (рис. 3.1, *б*), либо производные ванадоцена, в которых атом металла дополнительно связан еще с двумя циклопентадиенильными группами посредством σ-связей.

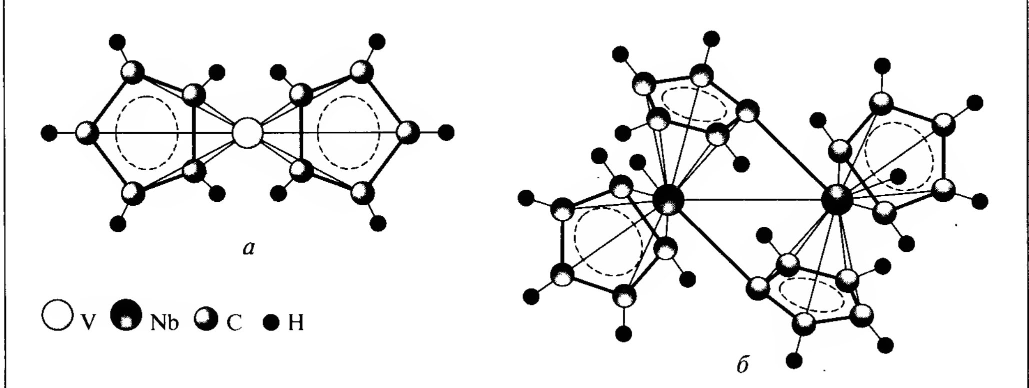


Рис. 3.1. Строение циклопентадиенилов: $V(\eta_5\text{-}C_5H_5)_2$ (*а*) и $Nb_2H_2(\eta_5,\eta_1\text{-}C_5H_4)_2(\eta_5\text{-}C_5H_5)_2$ (*б*)

3.2. НАХОЖДЕНИЕ В ПРИРОДЕ, ПОЛУЧЕНИЕ ПРОСТЫХ ВЕЩЕСТВ

Нахождение в природе. Элементы пятой группы относятся к числу достаточно распространенных. По содержанию в земной коре (0,014 мас. %) ванадий занимает пятое место среди переходных металлов, уступая лишь железу, титану, марганцу и цирконию. Количество присутствующих в земной коре ниобия (0,0020 %) и тантала (0,0017 %) сопоставимо с содержанием азота.

Ванадий, ниобий и тантал — рассеянные элементы, т.е. встречающиеся преимущественно не в форме отдельных минералов, а в виде примесей к рудам других металлов. Ванадий содержится в основном в виде примеси к титаномагнетитовым, осадочным железным рудам, бокситам, где он изоморфно замещает железо(III) и алюминий по причине близости ионных радиусов Fe^{3+} (0,064 нм) и V^{3+} (0,065 нм). Под действием кислорода воздуха ванадий окисляется и в виде ванадат-ионов VO_4^{3-} переходит в апатиты, замещая часть фосфат-ионов. Известно около 90 минералов ванадия, важнейшие из которых ванадинит $Pb_5(VO_4)_3Cl$ (изоморфен апатиту) и патронит VS_4, но они не имеют промышленного значения.

Тантал и ниобий с железом, кальцием, марганцем, титаном, редкоземельными элементами образуют сложные оксиды, входящие в состав щелочных изверженных пород — пегматитов. Так, в минерале ферроколумбите $FeNb_2O_6$ часть атомов железа обычно замещена на марганец, а часть ниобия — на тантал. Минерал, в котором содержание тантала превышает содержание ниобия, называют ферротанталитом $FeTa_2O_6$. Часто встречаются их изоморфные смеси — манганоколумбит (Fe, Mn)(Nb, Ta)$_2$O$_6$. В России основным сырьем для производства ниобия и тантала служит минерал лопарит, представляющий собой перовскит $CaTiO_3$, в котором часть атомов кальция замещена на натрий, калий, торий, редкоземельные элементы, а часть титана — на ниобий и тантал: (Ca, Ln, Na, K)(Ti, Nb, Ta)O_3.

Получение. Почти половину всего производимого ванадия получают при переработке железных ванадийсодержащих руд. В доменном процессе ванадий из руды переходит в чугун, а затем при выплавке стали — в шлаки, в основном в форме смешанного оксида ванадия(III) и железа(II) FeV_2O_4 со структурой шпинели. Именно шлаки служат основным сырьем для производства ванадия. Смесь шлака с поваренной солью прокаливают на воздухе:

$$4FeV_2O_4 + 8NaCl + 7O_2 \xrightarrow{800\,^\circ C} 8NaVO_3 + 2Fe_2O_3 + 4Cl_2\uparrow$$

При этом выделяющийся хлор вступает в реакцию со шлаком:

$$2FeV_2O_4 + 9Cl_2 = 4VOCl_3 + 2FeCl_3 + 2O_2\uparrow$$

Образовавшийся плав выщелачивают водой, затем раствором серной кислоты осаждают оксид ванадия(V). Применяют и другие способы извлечения ванадия из руд, большинство из которых направлено на выделение конечного продукта V_2O_5. В нашей стране в 30—40-х гг. XX в. в разработке технологии производства ванадия принимал участие академик В.И.Спицын.

Для получения металлического ванадия оксид восстанавливают кальцием или алюминием:

$$V_2O_5 + 5Ca = 2V + 5CaO$$

Добавка небольшого количества иода инициирует восстановление, так как иод поджигает кальций при температуре около 400 °С. Далее экзотермическая реакция протекает за счет своей собственной теплоты.

Для легирования сталей нет необходимости в чистом ванадии, не содержащем железа. В этом случае в качестве восстановителя используют более дешевый ферросилиций — сплав кремния с железом. Сырьем для производства феррованадия наряду с оксидом ванадия(V) служит ванадат(V) кальция:

$$Ca(VO_3)_2 + nFe \cdot 2Si = 2V + (n-1)Fe + CaSiO_3 + FeSiO_3$$

Электролитическим рафинированием в хлоридной ванне ($KCl + LiCl + VCl_2$) достигается очистка металлического ванадия до 99,8—99,9 %. В другом менее распространенном методе трихлорид ванадия восстанавливают расплавленным магнием. Наиболее чистый металл получают иодидным способом, проводя термическое разложение летучего дииодида ванадия.

Поскольку содержание ниобия и тантала в рудах, подвергаемых переработке, обычно не превышает сотых долей процента, на первой стадии производства ру́ды обогащают с использованием магнитных, химических, флотационных или гравитационных методов. Полученные концентраты, представляющие собой ниобаты и танталаты разных металлов, разлагают горячей плавиковой кислотой, спекают с содой или хлорируют. Наиболее трудоемкую стадию процесса представляет разделение соединений ниобия и тантала, так как они обладают очень близкими свойствами.

Гидрофторидный метод основан на образовании различных фторидных комплексов ниобия и тантала: гептафторониобат при кипячении раствора гидролизуется, превращаясь в оксофторидный комплекс:

$$4FeNb_2O_6 + 64HF + O_2 = 4H_3[FeF_6] + 8H_2[NbOF_5] + 18H_2O$$

$$4FeTa_2O_6 + 80HF + O_2 = 4H_3[FeF_6] + 8H_2[TaF_7] + 26H_2O$$

Для отделения соединений железа и других примесей к раствору добавляют гидрофторид калия. При этом комплекс $K_2[TaF_7]$ выпадает в осадок, а оксофторониобат остается в растворе. Этот метод, разработанный в 1866 г. М. Мариньяком, в настоящее время уступил место более совершенным, основанным на экстракции метилизобутилкетоном или другими растворителями.

При сплавлении ниобиевотанталового концентрата с содой или щелочью образуются смеси ниобатов и танталатов:

$$4FeM_2O_6 + 14Na_2CO_3 + O_2 \xrightarrow{800\,°C} 4NaFeO_2 + 8Na_3MO_4 + 14CO_2\uparrow \text{ (M = Nb,Ta)}$$

Эти вещества мало растворимы в воде и легко отделяются от раствора, в который переходит большинство примесей. От соединений железа и марганца осадки очищают обработкой соляной кислотой.

При хлорировании руды ниобий и тантал переходят в летучие хлориды $NbCl_5$ и $TaCl_5$ и могут быть легко отделены сублимацией от хлоридов вольфра-

Биологическая роль ванадия

Содержание ванадия в организме человека крайне мало, но некоторые низшие морские животные — асцидии (рис. 3.2), по внешнему виду напоминающие губки, обладают способностью аккумулировать этот элемент в крови в особых органеллах — ванадоцитах. Содержание ванадия в этих организмах превышает его концентрацию в морской воде в десять миллионов раз! Хотя в морской воде он присутствует в виде соединений в высшей степени окисления, кровь этих существ представляет собой 0,1—0,2 М раствор солей ванадия(III) и ванадия(IV), находящихся в равновесии. Происходящие в крови асцидий окислительно-восстановительные процессы, связанные с обратимым переходом ванадия(III) в ванадий(IV), лежат в основе переноса кислорода.

Ванадий обладает способностью изоморфно замещать фосфор в гидроксоапатите и фторапатите, которые составляют основу зубной эмали. Это наблюдается и в некоторых природных апатитах.

Ванадий незаменим для жизнедеятельности водорослей, в которых он активирует фотосинтез. Ванадиевая нитрогеназа — ванадийсодержащий серный белок наряду с молибденовой нитрогеназой участвует в процессах фиксации атмосферного азота азобактериями.

Ванадий обладает высокой биохимической активностью. Его соли активно катализируют окисление гидроксильных соединений (гидрокситриптамина, гидрокситриптофана, гидрокситирозина, адреналина и др.).

Некоторые ядовитые грибы, например мухоморы и бледная поганка, накапливают ванадий в форме амавадина — комплекса с *бис*-(2,2′-оксиимино)дипропионатом:

Высокая концентрация ванадия в плодовых телах этих грибов объясняется устойчивостью этого комплекса как в случае ванадия(V), так и в случае ванадия (IV)*.

* *Armstrong E.M., Beddoes R.L., Calviou L.J. et al.* // J. Amer. Chem. Soc. — 1993. — V. 115. — P. 807.

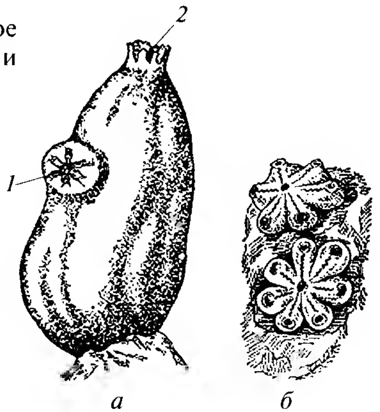
ма, олова, железа, марганца, свинца и других примесей. Разделение хлоридов ниобия и тантала осуществляют ректификацией комплексов с оксохлоридом фосфора (Nb, Ta)$Cl_5 \cdot POCl_3$.

Металлические ниобий и тантал получают металлотермическим восстановлением комплексных фторидов:

$$K_2[TaF_7] + 5Na = 2KF + 5NaF + Ta$$

или оксидов:

Рис. 3.2. Асцидия Ascidia mentula (*а*) (*1* — ротовое отверстие; *2* — клоакальное отверстие); колонии Botryllus violaceus на камне (*б*)



В очень небольших количествах ванадий входит в состав животных и растительных организмов, включая человека. Организм здорового взрослого человека содержит примерно 10—25 мг ванадия, по большей части в костях, зубах и жировой ткани. В очень малых количествах ванадий постоянно присутствует в пищевых продуктах, особенно морских, овощах и молоке. Это следовый элемент, микроколичества которого необходимы для жизнедеятельности.

Соединения ванадия токсичны! Отравление возможно при вдыхании пыли, содержащей, например, оксид V_2O_5. Попадая в организм человека, соединения ванадия вызывают раздражение дыхательных путей, легочные кровотечения, головокружения, нарушения деятельности сердца, почек. Они накапливаются в костной ткани, в меньшей степени — в печени и селезенке.

Ниобий обнаружен практически во всех пищевых продуктах. В средах, близких по pH к внутренним средам организма, соединения ниобия обладают крайне малой растворимостью, что обусловливает плохое всасывание их в желудочно-кишечном тракте. В организме ниобий распределяется сравнительно равномерно. Помимо крови (считают, что связь ниобия с белками сыворотки крови имеет характер адсорбции) относительно большое количество ниобия накапливается в мышцах, скелете, печени, почках и легких. Время, в течение которого содержание ниобия в организме уменьшается вдвое, составляет примерно 250 сут.

Роль тантала еще мало изучена. Известно, что всасывание тантала из желудочно-кишечного тракта человека очень мало. Это обусловлено плохой растворимостью соединений тантала в кишечных соках. Уникальное свойство металлического тантала — высокая биологическая совместимость. На этом свойстве основано широкое применение его в медицине, главным образом в восстановительной хирургии.

$$3M_2O_5 + 10Al = 6M + 5Al_2O_3 \ (M = Nb, Ta)$$

восстановлением оксидов сажей или карбидами:

$$Nb_2O_5 + 5C \xrightarrow{1900\,^{\circ}C} 2Nb + 5CO$$

а также электролизом расплавов $K_2[NbF_7]$ с добавкой KCl и NaCl или $K_2[TaF_7]$ с добавкой Ta_2O_5 при температуре 700 °C.

При электролизе металл выделяется на катоде вследствие восстановления катионов $[TaF_2]^{3+}$:

$$[TaF_2]^{3+} + 5e^- = Ta + 2F^-$$

На аноде разряжаются оксофторотанталаты, образующиеся при взаимодействии $[TaF_7]^{2-}$ с Ta_2O_5:

$$2[TaOF_6]^{3-} - 4e^- = 2[TaF_6]^- + O_2\uparrow$$

Выделяющийся кислород взаимодействует с графитовым анодом с образованием монооксида углерода.

При алюмотермическом восстановлении металлы образуют сплав с алюминием, из которого алюминий удаляют путем вакуумной переплавки. В остальных случаях металлы выделяются в виде порошков. Их прессуют, а затем плавят в вакуумно-дуговых печах для получения слитков.

3.3. ФИЗИЧЕСКИЕ СВОЙСТВА ПРОСТЫХ ВЕЩЕСТВ

Ванадий — металл бледно-серого («стального») цвета со структурой типа α-железа; чрезвычайно твердый, но пластичный — он поддается шлифованию и полировке. По сравнению с титаном ванадий имеет бóльшую плотность и более высокую температуру плавления (табл. 3.3). В то же время он почти в полтора раза легче железа. Введение в металл углерода позволяет существенно повысить температуру плавления: сплав, содержащий 10 % углерода, плавится примерно на тысячу градусов выше, чем чистый металл. Однако введение углерода понижает пластичность ванадия. Металл становится хрупким также при выдерживании на воздухе или в атмосфере кислорода при повышенной температуре за счет образования твердых растворов кислорода в ванадии. Это ограничивает использование ванадиевых сплавов.

Ниобий и тантал представляют собой чрезвычайно тугоплавкие твердые ковкие металлы, по цвету напоминающие сталь. Подобно ванадию они кристаллизуются в решетке типа α-железа. Среди металлов ниобий имеет максимальную температуру перехода в сверхпроводящее состояние (9,2 K).

Около 90 % всего производимого ванадия идет на получение легированных сталей. Ванадиевые стали содержат карбиды, например V_2C, V_8C_7, которые, образуя мелкие кристаллиты, распределенные по всему объему металла, придают изделию высокую твердость, вязкость, упругость, износостойкость. Такие стали идут на производство брони, инструментов, пружин, рельсов. Ванадий входит также в состав магнитных сплавов, используемых в сердечниках трансформаторов, мембранах телефонных трубок.

Ниобий подобно ванадию служит важной легирующей добавкой к специальным сортам сталей и сплавов цветных металлов. Введение в каждую тонну стали 200 г ниобия существенно повышает коррозионную стойкость материала и в то же время не приводит к потере пластичности. Даже небольшие количества ниобия сильно увеличивают прочность молибдена, титана, циркония. Алюминий при введении в него всего 0,05 % ниобия утрачивает способность реагировать с растворами щелочей. Стали, содержащие сотые доли процента ниобия и ванадия, применяют для изготовления труб нефтепроводов. Вплоть

Таблица 3.3

Свойства металлов пятой группы

Свойство	V	Nb	Ta
Температура плавления, °C	1 920	2 470	3 000
Температура кипения, °C	3 400	4 760	5 500
Энтальпия плавления, кДж/моль	17,6	27,2	31,4
Энтальпия испарения, кДж/моль	458,6	696,6	753,1
Энтальпия атомизации, кДж/моль	514,2	725,9	782,0
Плотность*, г/см^3	6,11	8,57	16,65
Электрическое сопротивление**, мкОм · см	24,8	12,5	12,45
Модуль Юнга, ГПа	127,6	104,9	185,7
Стандартный электродный потенциал***, В:			
E° (M^{5+}/M^0)	–0,25	–0,65	–0,81
E° (M^{5+}/M^{3+})	0,68	0,04	—

* При температуре 25 °C.
** При температуре 20 °C.
*** При pH 0.

до температуры 900 °C ниобий не вступает в реакцию с ураном и поэтому может быть использован в атомной энергетике для изготовления защитных оболочек твэлов. Ниобий входит в состав многих суперсплавов.

Мировое производство тантала оценивается в сотни тонн — в несколько десятков раз меньше, чем ванадия и ниобия. Значительная часть тантала идет на изготовление оксидных конденсаторов, в которых на металлические пластины нанесен тонкий слой оксида тантала(V). Благодаря высокой твердости и коррозионной стойкости тантала из него изготавливают хирургические и зубоврачебные инструменты. Оксид тантала(V) добавляют в специальные сорта стекол для повышения отражательной способности.

3.4. ХИМИЧЕСКИЕ СВОЙСТВА ПРОСТЫХ ВЕЩЕСТВ

Металлы пятой группы по химическому поведению похожи на титан, цирконий и гафний, химия которых была рассмотрена в гл. 2. Как и в четвертой группе 3*d*-металл — ванадий — оказывается значительно более реакционноспособным по сравнению со своими тяжелыми аналогами. В то же время он менее активен, чем титан, что, по-видимому, может быть связано с d^3-конфигурацией, обладающей повышенной устойчивостью. Так, в отличие от титана ванадий не вступает в реакции с кислотами-неокислителями, за исключением плавиковой, с которой он взаимодействует благодаря образованию прочного фторидного комплекса:

$$2V + 12HF = 2H_3[VF_6] + 3H_2\uparrow$$

Реакция с горячим концентрированным раствором серной кислоты протекает с окислением до соединений ванадила:

$$V + 3H_2SO_4(\text{конц.}) = VOSO_4 + 2SO_2\uparrow + 3H_2O$$

Аналогично ведет себя разбавленная азотная кислота. Однако азотная кислота плотностью выше 1,35 г/см^3 быстро окисляет и растворяет металл:

$$V + 6HNO_3 = VO_2NO_3 + 5NO_2\uparrow + 3H_2O$$

Быстро и полно окисляют ванадий до высшей степени окисления хлорная $HClO_4$, хлорноватая $HClO_3$, бромноватая $HBrO_3$, иодноватая HIO_3 и пероксодисерная $H_2S_2O_8$ кислоты. Лучшими реагентами для перевода ванадия в растворимое состояние служат смесь азотной и плавиковой кислот, царская водка. Расплавы щелочей в окислительной среде медленно превращают металл в ванадаты. В то же время при обычной температуре ванадий практически не подвержен действию воздуха, растворов органических кислот и щелочей, т.е. обладает высокой коррозионной стойкостью. Его химическая активность существенно усиливается при нагревании — при красном калении ванадий интенсивно окисляется водой с выделением водорода.

Тонко измельченный ванадий при нагревании на воздухе или в кислороде воспламеняется, превращаясь в порошок высшего оксида. При нагревании в токе азота при 1 000 °С он образует нитрид VN, в интервале температуры 500—900 °С с водородом — гидрид VH. Известны фосфиды, карбиды, силициды и бориды ванадия, образующиеся из простых веществ в условиях повышенных температур. Наиболее легко протекают реакции с галогенами. В атмосфере фтора нагретый ванадий превращается в высший фторид VF_5, реакция с хлором приводит к тетрахлориду VCl_4, с бромом — к трибромиду VBr_3, а при взаимодействии с пара́ми иода в избытке ванадия образуется дииодид VI_2.

Ниобий и особенно тантал еще более устойчивы к коррозии, что в значительной степени связано с наличием оксидной пленки на их поверхности. При комнатной температуре ниобий медленно взаимодействует лишь со смесью азотной и плавиковой кислот; на тантал кислоты не действуют. Несколько быстрее металлы корродируют в расплавах щелочей, но и здесь скорость коррозии составляет несколько миллиметров в год. При нагревании на воздухе слитков ниобия и тантала до температуры красного каления они лишь тускнеют с поверхности, далее реакция не протекает. В виде тонких порошков при температуре 900 °С они сгорают в кислороде, превращаясь в высшие оксиды. Порошок ниобия воспламеняется при попадании в расплавленную селитру.

Реакция с галогенами протекает при повышенных температурах и всегда приводит к пентагалогенидам. Так, порошок ниобия, нагретый до красного каления, реагирует с хлором с образованием хлорида ниобия(V). При повышенных температурах металлы также взаимодействуют с серой, углеродом, азотом, сероводородом, аммиаком. Реакция с водородом обратима.

3.5. ОКСИДЫ ЭЛЕМЕНТОВ ПЯТОЙ ГРУППЫ

Оксиды ванадия. Наиболее разнообразна химия кислородных соединений ванадия: помимо важнейших оксидов, перечисленных в табл. 3.4, он образует множество фаз промежуточного состава.

Таблица 3.4

Важнейшие оксиды ванадия

Степень окисления ванадия	Формула оксида	Температура плавления оксида,°С	Стандартная энтальпия образования оксида, кДж/моль	Характер оксида	Формула гидроксида	Соли, содержащие ванадий в составе	
						катиона	аниона
+2	VO	1 830	–419	Основный	$V(OH)_2$	VSO_4	—
+3	V_2O_3	1 970	–1 240	Амфотерный*	$V(OH)_3$	$V_2(SO_4)_3$	$NaVO_2$
+4	VO_2	1 545	–716	Амфотерный	$VO(OH)_2$	$VOSO_4$	$Na_2V_3O_7$
+5	V_2O_5	680	–1 560	Амфотерный**	HVO_3	$(VO_2)_2SO_4$	$NaVO_3$

* Преобладают осно́вные свойства.

** Преобладают кислотные свойства.

Низшие оксиды ванадия, например V_9O, V_4O, являясь твердыми растворами кислорода в ванадии, хорошо проводят электрический ток.

Оксид ванадия(*II*). Оксид VO, образующийся при восстановлении других оксидов водородом при температуре 1 700 °С или ванадием, представляет собой черный тугоплавкий порошок, твердый и хрупкий с металлической проводимостью. Он имеет структуру хлорида натрия и характеризуется широкой областью гомогенности (VO_x, $0{,}86 \le x \le 1{,}25$). Металлическая проводимость этого вещества объясняется перекрыванием частично заполненных *d*-орбиталей, которое приводит к слабому взаимодействию между атомами ванадия (расстояние V—V равно 0,289 нм). Различие в 15 % между измеренной и рассчитанной плотностями стехиометрического VO доказывает одновременное присутствие вакансий атомов кислорода и ванадия в решетке оксида. При движении по периоду по мере заполнения *d*-подуровня *d*—*d*-перекрывание ослабевает, поэтому оксиды металлов 5—10-й групп (от CrO до NiO) при комнатной температуре не проводят электрический ток. Оксид ванадия(II) проявляет свойства осно́вного оксида: не растворим в воде и щелочах, но медленно взаимодействует с кислотами, хорошо растворим в азотной кислоте. При нагревании на воздухе он легко окисляется до высших оксидов.

Оксид ванадия(*III*). Оксид V_2O_3 представляет собой черный тугоплавкий порошок со структурой корунда α-Al_2O_3. Он характеризуется заметной областью гомогенности.

При охлаждении до температуры –105 °С оксид V_2O_3 претерпевает фазовый переход, сопровождающийся появлением металлической проводимости. Оксид V_2O_3 термически устойчив, не разлагается при температуре белого каления. При нагревании на воздухе V_2O_3 окисляется до VO_2 (350 °С) и до V_2O_5 (500 °С). Углеродом при температуре 1 300 °С оксид V_2O_3 восстанавливается до металла; с щелочными металлами ниже 1 000 °С не взаимодействует. Расплавленным кальцием (900—1 350 °С) оксид V_2O_3 восстанавливается до ванадия.

По химической природе оксид V_2O_3 проявляет слабую амфотерность с существенным преобладанием осно́вных свойств: растворяется в кислотах с образованием зеленых растворов солей V(III), но не реагирует с растворами щелочей. Водными растворами $KClO_3$, KIO_3, $NaIO_4$ в кислой и нейтральной средах оксид V_2O_3 окисляется до V_2O_5 или ванадатов(V). При нагревании с оксидами различных металлов образуются ванадаты(III), например $LiVO_2$, $NaVO_2$, и смешанные оксиды, например $AlVO_3$ и MgV_2O_4. Синтез V_2O_3 проводят несколькими путями (диспропорционированием VO, восстановлением VO_2 оксидом углерода(II), нагреванием V_2O_5 в пара́х серы и др.), но легче всего осуществить восстановление ванадиевого ангидрида водородом при температуре ниже 1 000 °C или аммиаком:

$$3V_2O_5 + 4NH_3 \xrightarrow{450\,^\circ C} 3V_2O_3 + 2N_2 + 6H_2O$$

Оксид ванадия(IV). Более мягкое восстановление V_2O_5, например, с помощью оксида углерода(II), оксида серы(IV), щавелевой кислоты приводит к образованию оксида ванадия(IV) VO_2 с очень узкой областью гомогенности. Удобным методом синтеза этого соединения служит спекание эквимолярной смеси V_2O_3 и V_2O_5 при температуре 800 °C. Диоксид ванадия образуется также при восстановлении высшего оксида сернистым газом при 360—580 °C или водным раствором глюкозы.

Низкотемпературная α-модификация оксида VO_2 (рис. 3.3, *а*) — вещество темно-синего, почти черного цвета, имеет моноклинную структуру, искаженную в результа-

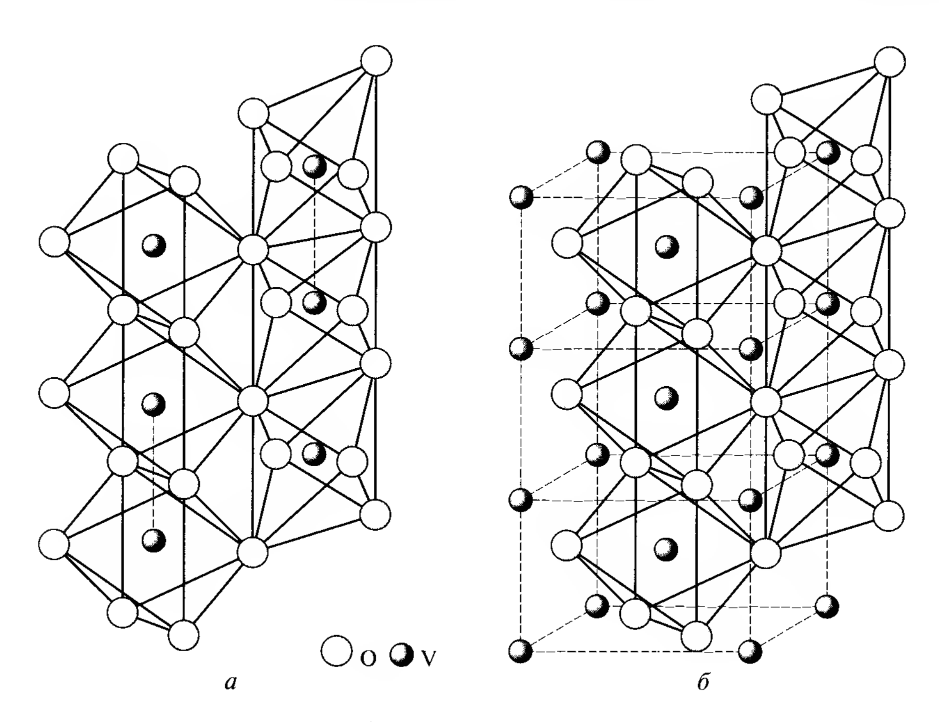


Рис. 3.3. Строение оксида VO_2:
а — моноклинная модификация; *б* — тетрагональная модификация

те попарного взаимодействия атомов ванадия друг с другом (V—V 0,265 нм) с образованием связи*. α-Форма состоит из искаженных октаэдров $[VO_6]$ с общими ребрами. Октаэдры формируют цепи, сочлененные между собой вершинами в трехмерный каркас (расстояние между атомами ванадия соседних цепей равно 0,352 нм). Атомы ванадия каждого димера имеют общую пару электронов (у каждого атома V^{+4} есть один неспаренный электрон). Однако уже при температуре выше 70 °С искажение структуры снимается, локализованная связь V—V разрывается, и освобождаются спаренные ранее электроны, в результате резко возрастают электрическая проводимость (на 2 порядка) и магнитная восприимчивость, а структура из моноклинной превращается в высокотемпературную β-тетрагональную (рис. 3.3, *б*) типа рутила. При этом расстояние между атомами ванадия возрастает до 0,287 нм. Фазовый переход α- и β-модификаций обратим.

Для диоксида ванадия также характерны амфотерные свойства: взаимодействие с кислотами приводит к образованию солей диоксованадия(IV) (ванадила), например $VOSO_4$, а с щелочами — ванадатов(IV). Оксид VO_2 реагирует с пероксидом Na_2O_2, образуя ванадаты(V).

Оксид ванадия(V). Среди оксидов ванадия наиболее известен и важен ванадиевый ангидрид V_2O_5 — основной продукт химической технологии ванадия. В отсутствие примеси низших оксидов он имеет желто-оранжевый цвет (окраска связана с переносом заряда).

Оксид ванадия(V) слабо растворим в воде: в 100 г насыщенного раствора при комнатной температуре содержится 0,07 г оксида. Значительно выше его растворимость в спирте. По температуре плавления (674 °С) это вещество сильно уступает высшему оксиду титана, что свидетельствует об увеличении доли ковалентности связи металл—кислород при движении по периоду. В лаборатории оксид получают разложением на воздухе метаванадата аммония:

$$2NH_4VO_3 \xrightarrow{350\,^\circ C,\ O_2} V_2O_5 + 2NH_3 + H_2O$$

Если разложение проводить в закрытом тигле, то выделяющийся аммиак частично восстанавливает ванадиевый ангидрид до оксида ванадия(IV), что заметно по потемнению продукта реакции.

Процесс начинается при температуре 200 °С с отщепления NH_3, который способен восстанавливать ванадий(V). Чтобы этого не происходило, реакцию следует проводить в открытой фарфоровой чашке на воздухе при 350 °С. При уменьшении доступа воздуха к метаванадату (использование закрытого тигля, реторты) в зависимости от режима нагревания могут быть получены оксиды V_3O_7 и V_4O_9. Продуктом разложения соли в инертной атмосфере является оксид V_3O_7:

$$18NH_4VO_3 \xrightarrow{t,\ N_2} 6V_3O_7 + 16NH_3\uparrow + N_2\uparrow + 12H_2O\uparrow$$

В основе структуры ванадиевого ангидрида лежат искаженные квадратные пирамиды $[VO_5]$, попеременно соединенные ребрами в зигзагообразные цепи, параллельные друг другу (рис. 3.4, *а*). Известна также метастабильная модификация (рис. 3.4, *б*), отличающаяся иной упаковкой смежных параллельных цепей**.

Высший оксид ванадия имеет небольшую область нестехиометрии по кислороду, т.е. склонен обратимо терять кислород при нагревании, чем, вероятно, и объясня-

* Чтобы подчеркнуть это взаимодействие, формулу вещества часто записывают в виде V_2O_4.

** *Cocciantelli J. M., Gravereau P., Pouchard M., Hagenmuller P.* // J. Solid State Chem. — 1991. — V. 93. — P. 497.

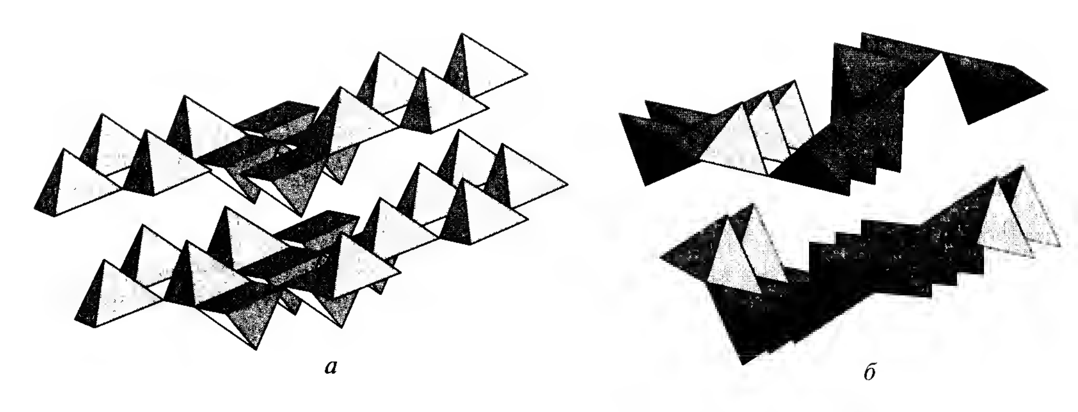


Рис. 3.4. Строение ванадиевого ангидрида:
а — устойчивая модификация; *б* — метастабильная модификация

ются его каталитические свойства в реакции окисления сернистого газа в серный ангидрид:

$$xSO_2 + V_2O_5 = V_2O_{5-x} + xSO_3$$

$$V_2O_{5-x} + {}^{x}/_{2}O_2 = V_2O_5$$

Ванадиевые катализаторы в сернокислотном производстве практически вытеснили платиновые.

Полное разложение оксида ванадия(V) происходит при температуре 700 °С:

$$2V_2O_5 \stackrel{t}{=} 4VO_2 + O_2$$

На этом основан один из способов получения крупнокристаллического оксида ванадия(IV).

Хотя высший оксид ванадия амфотерен, кислотные свойства у него существенно преобладают, поэтому его часто называют ванадиевым ангидридом, несмотря на то что соответствующая кислота в свободном виде не выделена. Ранее считалось, что она содержится в водном растворе оксида ванадия(V) и придает ему бледно-желтый цвет. Оксид ванадия(V) легко растворяется в кислотах с образованием желтых растворов, содержащих ионы диоксованадия VO_2^+ (ванадина). При обработке щелочами образуются различные ванадаты, которые либо бесцветны, либо имеют в зависимости от концентрации щелочи оранжевую или желтую окраску.

Оксид V_2O_5 проявляет слабые окислительные свойства и в водных растворах восстанавливается, например, галогеноводородными кислотами до ванадия(IV):

$$V_2O_5 + 6HCl(\text{конц.}) = 2VOCl_2 + Cl_2\uparrow + 3H_2O$$

Интересно, что при обработке нагретого ванадиевого ангидрида сухим хлороводородом восстановление не происходит, а образуется оксохлорид $VOCl_3$. Напротив, бромоводород в среде абсолютного спирта восстанавливает оксид ванадия(V) до бромида ванадия(III).

С фтором и хлором при температуре около 450 °С оксид V_2O_5 образует оксогалогениды VOX_3. Сера восстанавливает V_2O_5 до VO_2 (300 °С) и до V_2O_3 (448 °С). При темпе-

ратуре ниже 500 °C оксид V_2O_5 не реагирует с сернистым газом. При 500 °C пентаоксид превращается в оксид состава V_6O_{13} и при 650 °C переходит в VO_2:

$$3V_2O_5 + 2SO_2 \xrightarrow{500\,°C} V_6O_{13} + 2SO_3$$

$$V_6O_{13} + SO_2 \xrightarrow{650\,°C} 6VO_2 + SO_3$$

В газовой смеси CO и CO_2 при температуре 600 °C пентаоксид V_2O_5 восстанавливается до V_2O_3. Состав продуктов взаимодействия V_2O_5 с углеродом зависит от условий: V_6O_{13} (600 °C), смесь V_6O_{13}, VO_2 и V_3O_5 (750 °C), смесь V_2O_3 и оксокарбидов (800 °C), V_2O_3 (1 000 °C). Кальций восстанавливает пентаоксид до металла.

Между оксидами V_2O_5 и VO_2 существует ряд фаз состава V_nO_{2n+1}, из которых достаточно полно охарактеризованы V_3O_7, V_4O_9 и V_6O_{13}, а между VO_2 и V_2O_3 — V_3O_5 и фазы Магнели (V_4O_7, V_5O_9, V_6O_{11}, V_7O_{13} и V_8O_{15}) общей формулы V_nO_{2n-1} ($4 \le n \le 8$) со структурой, близкой рутилу. Они образованы октаэдрами $[VO_6]$, часть которых сочленена гранями (рис. 3.5). Фазы Магнели представляют собой темные порошки со свойствами парамагнетиков. Введение примесей позволяет изменять тип проводимости фаз и их магнитные свойства.

Оксиды ниобия и тантала. Ниобий и тантал также образуют разные оксидные фазы, но эти системы менее изучены по сравнению с системой ванадий—кислород. Высшие оксиды ниобия и тантала представляют собой белые тугоплавкие порошки (температура плавления Nb_2O_5 1 490 °C, Ta_2O_5 1 870 °C), химически инертные. В отличие от оксида ванадия(V) они практически не проявляют окислительных свойств. Лишь длительное прокаливание в токе водорода приводит к восстановлению Nb_2O_5 до NbO_2, оксид тантала с водородом вообще не реагирует. Для перевода оксидов в растворимое состояние их сплавляют с щелочами, пиросульфатом калия или обрабатывают концентрированной плавиковой кислотой. Реакция с щелочами или карбонатами приводит к образованию ниобатов и танталатов:

$$M_2O_5 + 2NaOH \xrightarrow{500\,°C} 2NaMO_3 + H_2O \; (M = Nb, Ta)$$

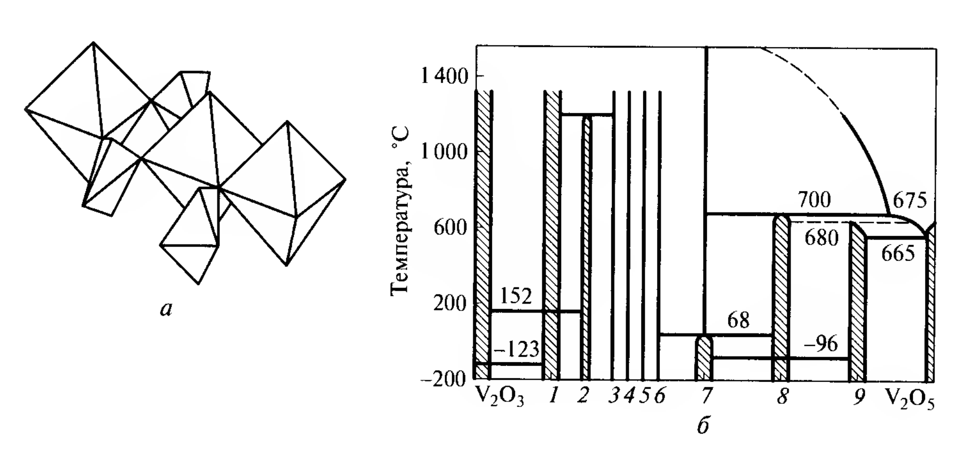


Рис. 3.5. Структура оксида V_3O_7 (*а*); фрагмент фазовой диаграммы (*б*) системы V_2O_3 — V_2O_5:

1 — V_3O_5; *2* — V_4O_7; *3* — V_5O_9; *4* — V_6O_{11}; *5* — V_7O_{13}; *6* — V_8O_{15}; *7* — VO_2; *8* — V_6O_{13}; *9* — V_3O_7 (указаны соответствующие значения температуры, °C)

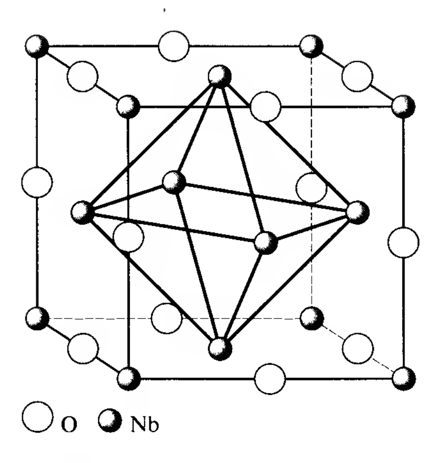


Рис. 3.6. Структура оксида NbO

При сплавлении с пиросульфатом получаются оксосоли, легко разлагающиеся водой:

$$Nb_2O_5 + 4KHSO_4 \xrightarrow{800\,^\circ C} Nb_2O_3(SO_4)_2 + 2K_2SO_4 + 2H_2O\uparrow$$

Взаимодействие с гидрофторидами и плавиковой кислотой приводит к образованию фторониобатов и фторотанталатов.

Благодаря комплексообразованию оксиды ниобия и тантала растворяются в концентрированных растворах щавелевой кислоты; наиболее легко в реакцию вступает оксид ниобия. Продуктами взаимодействия являются разнообразные оксооксалатные комплексы, например *трис*-(оксалато)оксониобат $[NbO(C_2O_4)_3]^{3-}$, выделенный в составе калийной соли.

В целом при движении вниз по группе температура плавления высших оксидов повышается, что связано с ростом степени ионности связи.

Восстановление оксида Nb_2O_5 водородом при температуре 1 000 °С приводит к образованию черного диоксида NbO_2 со структурой рутила. Между Nb_2O_5 и NbO_2 существует целая серия фаз состава $Nb_{3n+1}O_{8n-2}$, $5 \le n \le 8$. При дальнейшем восстановлении NbO_2 водородом или ниобием (1 700 °С) образуется оксид NbO серого цвета, имеющий кубическую структуру и металлический тип проводимости. Особенностью структуры NbO (рис. 3.6) является упорядочивание кислородных вакансий. В этом соединении атомы ниобия объединены в октаэдрические кластеры, в которых расстояние Nb—Nb (0,298 нм) приближается к аналогичному расстоянию в металле (0,285 нм).

Тантал по сравнению с ванадием и ниобием еще менее склонен к образованию низших оксидов, хотя данные по оксидам TaO_2, Ta_2O_3, TaO, Ta_2O в литературе имеются.

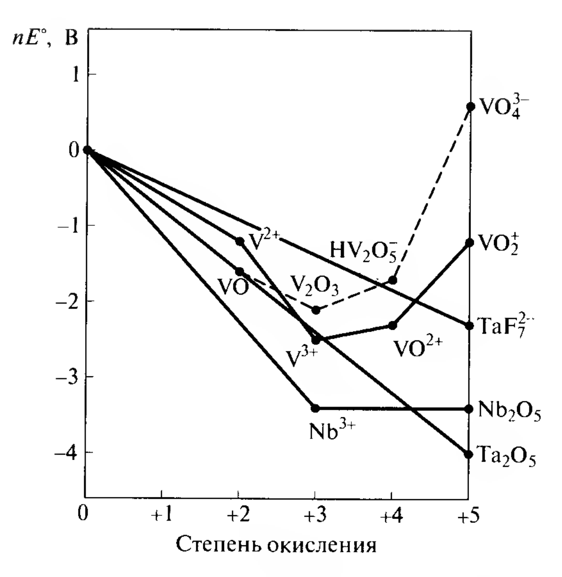
3.6. ГИДРОКСИДЫ, СОЛИ КИСЛОРОДСОДЕРЖАЩИХ КИСЛОТ И КОМПЛЕКСНЫЕ СОЕДИНЕНИЯ ЭЛЕМЕНТОВ ПЯТОЙ ГРУППЫ

При движении вниз по группе резко возрастает устойчивость высшей степени окисления. Химия водных растворов ниобия и тантала ограничена лишь соединениями в степени окисления +5, в то время как ванадий образует соединения во всех степенях окисления от +2 до +5. Как правило, в водных растворах в кислой среде наиболее устойчивы соединения ванадия(IV), а в щелочной — ванадаты(V).

Соединения ванадия(II)

Восстановление подкисленных растворов соединений ванадия более высоких степеней окисления цинковой пылью или электрическим током приводит

Рис. 3.7. Диаграмма Фроста для элементов пятой группы при pH 0 (сплошные линии), pH 14 (пунктирная линия)



к образованию фиолетовых растворов, содержащих аквакатионы $[V(H_2O)_6]^{2+}$, например по реакции

$$3Zn + V_2O_5 + 5H_2SO_4 = 2VSO_4 + 3ZnSO_4 + 5H_2O$$

Высаливанием спиртом из сернокислого раствора могут быть выделены фиолетовые кристаллы гексагидрата $VSO_4 \cdot 6H_2O$ или ванадиевого купороса $VSO_4 \cdot 7H_2O$, изоструктурного гептагидрату сульфата железа(II). Фиолетовая окраска обусловлена поглощением видимого света при 550 нм. Из раствора KCN и спирта выделены желто-коричневые кристаллы $K_4[V(CN)_6]$, содержащие стабильный комплекс $[V(CN)_6]^{4-}$.

В водных растворах соли ванадия(II) слабо гидролизуются:

$$V^{2+} + H_2O \rightleftarrows VOH^+ + H^+;\ K = 1{,}52 \cdot 10^{-3}\ (25\,°C)$$

Сильными окислителями: озоном, хлоратом, хлором, солями Ce(IV), пероксидами, хроматами, перманганатом — соединения ванадия(II) количественно переводятся в ванадаты(V). На воздухе соли ванадия(II) легко окисляются кислородом (рис. 3.7) до соединений ванадия(III), (IV):

$$4V^{2+} + O_2 + 4H^+ = 4V^{3+} + 2H_2O$$
$$2VSO_4 + O_2 = 2VOSO_4$$

Устойчивость к окислению иона V^{2+} усиливается в присутствии анионов, образующих с ним комплексные соединения. Несколько более устойчивы к окислению двойные соли $M_2V(SO_4)_2 \cdot 6H_2O$ (M = NH_4, K, Rb, Cs) со структурой шенита ($M_2[V(H_2O)_6](SO_4)_2$), называемые *солями Туттона*. Их высаливают спиртом из растворов, содержащих эквимолярные количества сульфатов щелочного металла и ванадия(II).

Водные растворы солей ванадия(II) даже при подкислении медленно разлагаются с выделением водорода, но сохраняются над амальгамированным цинком:

$$2VSO_4 + H_2SO_4 = V_2(SO_4)_3 + H_2\uparrow$$

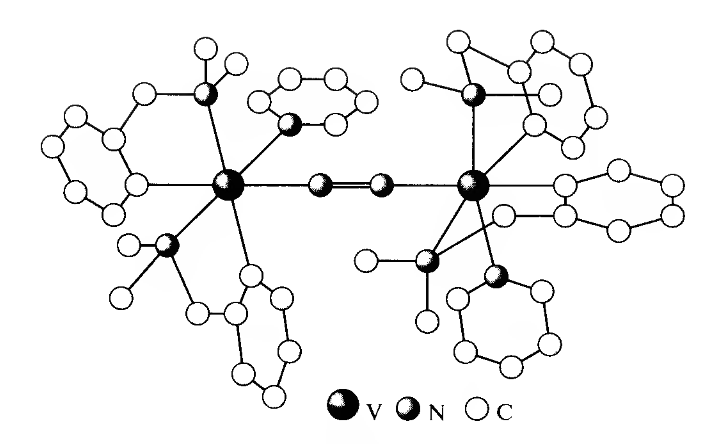


Рис. 3.8. Строение комплекса молекулярного азота (атомы водорода не показаны)

При действии на соли ванадия(II) растворов щелочей выпадает коричневый осадок гидроксида $V(OH)_2$, проявляющий осно́вные свойства и очень быстро окисляющийся водой до гидроксида ванадия(III). Для получения и сохранения $V(OH)_2$ требуется инертная или восстановительная атмосфера. Это вещество является настолько сильным восстановителем, что превращает азот воздуха и гидроксиламин в аммиак.

В 1989 г. при взаимодействии комплекса ванадия(II), содержащего атомы хлора и этилендиамин, с азотом воздуха в пиридине с растворенным в нем бензиламином, был получен комплекс $[L_2(py)_2V{-}N{=}N{-}V(py)_2L_2]$, где HL — диметиламинотолуол (рис. 3.8). В этом комплексе молекула азота выступает в роли мостикового лиганда, связывающего два атома ванадия. Соляная кислота вызывает гетеролитический разрыв связи N=N и приводит к образованию иона аммония. Таким образом, азот воздуха может быть переведен в химические соединения, легко усваиваемые растениями*.

Восстановительная активность ванадия(II) усиливается в присутствии фторид-ионов, связывающих образующиеся ионы V^{3+} в прочные фторидные комплексы ($K_{уст}(VF^{2+}) = 10^5$). В этих условиях соли ванадия(II) способны восстанавливать некоторые металлы, например кадмий, из их водных растворов:

$$2VSO_4 + 12NaF + CdSO_4 = Cd\downarrow + 3Na_2SO_4 + 2Na_3[VF_6]$$

Заметим, что в отсутствие фторид-ионов реакция протекает в обратном направлении. Ионы V^{2+} из растворов Sn(II), Cu(II) и Au(III) выделяют соответствующие металлы. Азотная кислота и нитраты восстанавливаются ионами V^{2+} до производных аммиака, сульфиты — до сероводорода.

Несмотря на то что ион V^{2+} имеет устойчивую d^3-конфигурацию (изоэлектронен Cr^{3+}), его соединения достаточно лабильны. Так, при действии этилендиамина (en) на водный раствор ванадиевого купороса образуется комплекс $[V(en)_3]SO_4$, в избытке цианида калия — гексацианованадат(II) $K_4[V(CN)_6]$, а взаимодействием иодида ванадия(II) с жидким аммиаком получен аммиакат $[V(NH_3)_6]I_2$. На воздухе это соединение мгновенно окисляется, превращаясь в димер $[(NH_3)_5V{-}O{-}V(NH_3)_5]I_4$**.

В неводных растворах VCl_2 восстанавливается боргидридом до металла.

---

* *Leigh G.J., de Souza J.S.* // Coord. Chem. Rev. — 1996. — V. 154. — P. 71.

** *Eßmann R., Kreiner G., Niemann A. u. a.* // Z. Anorg. Allg. Chem. — 1996. — Bd. 622. — S. 1161; *Sichla T., Niewa R., Zachwieja U.* // Z. Anorg. Allg. Chem. — 1996. — Bd. 622. — S. 2074.

Соединения ванадия(III)

Соли ванадия(III) получают электрохимическим восстановлением солей ванадила, растворением оксида V_2O_3 в кислотах или сопропорционированием разновалентных соединений ванадия в кислой среде*:

$$4V + 3V_2O_5 + 30HCl = 10VCl_3 + 15H_2O$$

$$VSO_4 + VOSO_4 + H_2SO_4 = V_2(SO_4)_3 + H_2O$$

Удобным методом синтеза служит кипячение солей ванадила с гидразином:

$$4VOSO_4 + N_2H_4 \cdot H_2SO_4 + H_2SO_4 = 2V_2(SO_4)_3 + N_2\uparrow + 4H_2O$$

Присутствующий в водных растворах катион $[V(H_2O)_6]^{3+}$ имеет темно-зеленую окраску, однако устойчив лишь в сильнокислых средах. Его спектр поглощения содержит две полосы (580 и 400 нм). При pH > 3 ион V^{3+} подобно многим другим трехзарядным ионам элементов третьего и четвертого периодов претерпевает гидролиз, усиливающийся с повышением температуры.

Гидролиз соединений ванадия(III) протекает глубже, чем производных ванадия(II):

$$V^{3+} + H_2O \rightleftarrows VOH^{2+} + H^+;\ K_1 = 1{,}4 \cdot 10^{-3};$$

$$VOH^{2+} + H_2O \rightleftarrows V(OH)_2^+ + H^+;\ K_2 = 1{,}4 \cdot 10^{-4};$$

$$2V^{3+} + 2H_2O \rightleftarrows V_2(OH)_2^{4+} + 2H^+;\ K_3 = 1{,}3 \cdot 10^{-4}.$$

В результате дальнейшего гидролиза при pH 3,2—3,5 двухъядерный комплекс с двумя мостиковыми OH-группами превращается в полиядерные ионы, например:

$$\left[(H_2O)_4V\langle{}^{O(H)}_{O(H)}\rangle V(H_2O)_4\right]^{4+} + V(OH)_2^+ \rightleftarrows \left[(H_2O)_4V\langle{}^{O(H)}_{O(H)}\rangle V(OH_2)_2\langle{}^{O(H)}_{O(H)}\rangle V(H_2O)_4\right]^{5+}$$

Согласно спектральным данным образование кислородных мостиков в полиядерных ионах не происходит. При увеличении степени олигомеризации усиливается коричневая окраска растворов. В растворах ацетата образуется стабильный катион $[V_2(OH)_2(CH_3COO)_3]^+$. При понижении кислотности такие растворы превращаются в коллоидные и затем коагулируют. Гидролиз может быть подавлен кислотами при концентрации ионов водорода выше 0,4 М.

Соединения ванадия(III) неустойчивы к окислению в водных растворах, поглощают кислород и медленно окисляются до производных ванадия(IV).

Добавки щавелевой или фосфорной кислот стабилизируют растворы солей ванадия(III) благодаря образованию более устойчивых комплексов $H_3[V(PO_4)_2]$, $H_3[V(C_2O_4)_3]$. Хлором, хлоратом, броматом, хроматом в щелочной среде, перманганатом в кислой среде соли ванадия(III) окисляются в ванадаты(V). Более слабые окис-

---

* При взаимодействии ионов V^{2+} и VO^{2+} сначала образуется коричневый димер $[V^{II}—O—V^{IV}]^{4+}$ и затем производные V(III).

лители, селеновая и селенистая кислоты, сернокислый гидразин, солянокислый гидроксиламин переводят их в соединения ванадила, например:

$$NH_2OH \cdot HCl + 2VCl_3 + H_2O = NH_4Cl + 2VOCl_2 + 2HCl$$

Подобно другим трехзарядным катионам ион V^{3+} образует квасцы $MV(SO_4)_2 \cdot 12H_2O$ (M = NH_4, K, Rb, Cs) красно-фиолетового цвета.

При электролитическом восстановлении раствора сульфата ванадила, содержащего избыток серной кислоты, образуется кислый сульфат $V_2(SO_4)_3 \cdot H_2SO_4 \cdot 8H_2O$, выделяющийся в виде зеленого порошка при добавлении спирта. Иногда его называют дисульфатованадиевой(III) кислотой, записывая в виде $HV(SO_4)_2 \cdot 4H_2O$.

Двойной сульфат ванадия(III) и калия $KV(SO_4)_2$ может быть получен при нагревании сульфата ванадила и сульфата калия с концентрированной серной кислотой:

$$4VOSO_4 + 2K_2SO_4 + 2H_2SO_4 = 4KV(SO_4)_2 + 2H_2O + O_2\uparrow$$

В этих условиях соединение ванадия(IV) диспропорционирует на V^{3+} и V_2O_5, который реагирует с концентрированной серной кислотой с выделением кислорода.

Гидроксид $V(OH)_3$ выделяется при pH 4—5 в виде рыхлого грязно-зеленого осадка в результате действия щелочей, щелочных карбонатов, $(NH_4)_2S$ и аммиака на соли и комплексы ванадия(III). Гидроксид $V(OH)_3$ также может быть получен катодным восстановлением ванадат-ионов. Гидроксид ванадия(III) проявляет свойства основания в большей степени, чем гидроксид Cr(III). Он постепенно переходит в оксоформу VOOH, имеющую структуру диаспора α-AlOOH. Это вещество является сильным восстановителем, на воздухе легко окисляется, становясь коричневым:

$$4V(OH)_3 + O_2 = 4VO(OH)_2 + 2H_2O$$

Гидроксид ванадия(III) не реагирует с растворами щелочей, однако ванадаты(III) (гипованадиты), например KVO_2, изоструктурные соответствующим ферратам(III), могут быть получены нагреванием оксида ванадия(IV) с оксидом калия:

$$2K_2O + 4VO_2 \overset{t}{=} 4KVO_2 + O_2$$

Ванадаты(III) щелочноземельных металлов, например CaV_2O_4, имеют кристаллическую решетку шпинели, т.е. представляют собой смешанные оксиды.

Исходным соединением для синтеза солей ванадия(III) служит сольват трихлорида ванадия с тетрагидрофураном (thf) $VCl_3 \cdot 3(thf)$, растворимый как в воде, так и в органических растворителях. Взаимодействием этого вещества с ацетатом натрия в среде уксусной кислоты получают оксоацетат ванадия(III)*. Подобно оксоацетатам других трехвалентных металлов (алюминия, железа, хрома, марганца) он представляет собой ионное соединение $[V_3O(CH_3COO)_6L_3](CH_3COO)$, L — молекула растворителя. Показано, что темно-зеленые кристаллы трехъядерного оксоацетата ванадия(III) кристаллизуются из водных растворов при мольном соотношении [V(III)] : [CH_3COOH] = = 1 : 2. При использовании эквимолярных количеств реагентов образуется синий тетраядерный ацетат $[V_4(\eta_2\text{-}OCOCH_3)_4(\mu_2\text{-}OH)_4(H_2O)_8]Cl_4$, не имеющий аналогов среди ацетатов других металлов. Четыре атома ванадия в этом соединении лежат в одной плоскости и соединены друг с другом мостиковыми гидроксилами и бидентатными ацетатными группами**.

---

* *Cotton F.A., Ertine M.W., Falvello L.R.* // Inorg. Chem. — 1986. — V. 25. — P. 3505.

** *Fry F.H., Dougan B.A, McCann N. et al.* // Inorg. Chem. — 2005. — V. 44. — P. 5197.

Ванадий(III) образует большое число комплексов, которые получают либо по реакциям замещения:

$$VCl_3 + 6KCN = K_3[V(CN)_6] + 3KCl$$

либо электрохимическим восстановлением соединений ванадия(V) в присутствии лиганда:

$$V_2O_5 + 3H_2SO_4 + 12KSCN \xrightarrow{\text{Эл. ток}} 2K_3[V(SCN)_6] + 3K_2SO_4 + O_2\uparrow + 3H_2O$$

Из концентрированного раствора VCl_3 с KCN действием спирта выделены винно-красные кристаллы $K_3[V(CN)_6]$, более лабильные, чем $[V^{II}(CN)_6]^{4-}$. Заменяя цианид на роданид-ионы, в аналогичных условиях получают $K_3[V(SCN)_6] \cdot 4H_2O$. Роданидный комплекс обладает дихроизмом — в проходящем свете он красный, а в отраженном — темно-зеленый, почти черный. В разбавленных растворах ион $[V(SCN)_6]^{3-}$ превращается в аквакомплекс, что свидетельствует о лабильности соединений ванадия(III). При взаимодействии концентрированного раствора $V_2(SO_4)_3$ с насыщенным раствором формиата натрия образуется синий $Na_3[V(HCOO)_6]$.

Соединения ванадия(IV)

Высокий заряд и малый радиус иона V^{4+} делают невозможным его присутствие в водных растворах, поэтому соединения ванадия(IV) представляют собой оксосоли. В отличие от титана(IV) в водных растворах солей ванадия(IV) присутствует единственный тип катионов — ионы оксованадия(IV), или ванадила VO^{2+}, как правило, в виде аквакомплексов $[VO(H_2O)_5]^{2+}$, $[VO(H_2O)_4]^{2+}$. Именно они придают этим растворам ярко-синий цвет, напоминающий окраску медного купороса. Интенсивность поглощения света солями ванадила почти вдвое выше, чем солями V^{3+}, и почти вчетверо выше, чем солями V^{2+}. В ионе ванадила присутствует двойная связь V=O (0,155—0,168 нм), которая значительно короче одинарной связи (~ 0,23 нм).

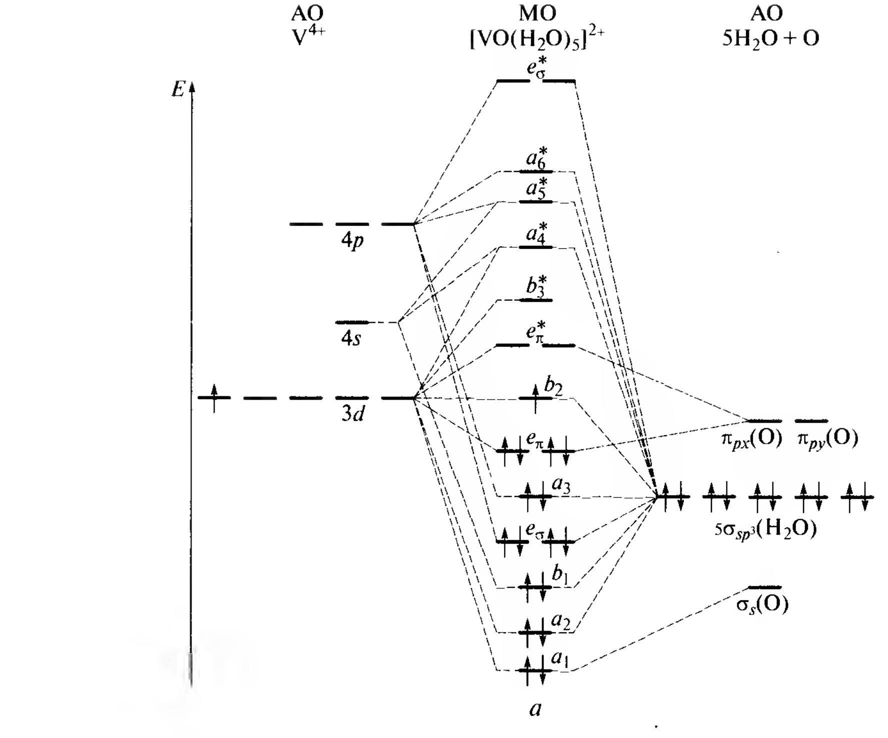
Диаграмма молекулярных орбиталей* иона $[VO(H_2O)_5]^{2+}$ представлена на рис. 3.9, *а*. В образовании связей участвуют 3*d*-, 4*s*-, 4*p*-орбитали атома ванадия, 2*s*- и 2*p*-орбитали атома кислорода оксогруппы и смешанные sp^3-гибридные орбитали атомов кислорода молекул воды. Орбитали p_x, p_y атома кислорода оксогруппы участвуют в образовании двух π-связей с d_{xz}-, d_{yz}-орбиталями атома ванадия. Из 16 атомных орбиталей образуются 16 молекулярных орбиталей, шесть из которых попарно вырождены (обозначены *e*). Конфигурация молекулярных орбиталей имеет вид $a_1^2a_2^2b_1^2e_\sigma^4a_3^2e_\pi^4b_2^1$. Электроны располагаются на связывающих молекулярных орбиталях, локализованных преимущественно на атомах кислорода.

В электронном спектре данного иона (рис. 3.9, *б*) присутствуют две полосы, соответствующие электронным переходам $b_2 \rightarrow e_\pi^*$ (13 000 $см^{-1}$) и $b_2 \rightarrow b_3^*$ (16 000 $см^{-1}$). Именно они и обусловливают синюю окраску растворов солей ванадила.

Возникает вопрос, почему ионы ванадила не объединяются в димеры, тримеры и т.д., как это происходит в водных растворах солей титанила. Это объясняется тем, что энергия 3*d*-орбиталей титана существенно выше энергии 3*d*-орбиталей ванадия. Поэтому электронная плотность связи M=O в случае титана гораздо сильнее смещена

---

* *Ballhausen C.J., Gray H.B.* // Inorg. Chem. — 1962. — V. 1. — P. 111.



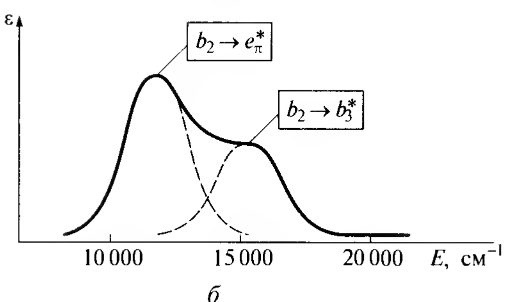


Рис. 3.9. Диаграмма молекулярных орбиталей иона $[VO(H_2O)_5]^{2+}$ (*а*); электронный спектр водного раствора сульфата ванадила (*б*)

к атому кислорода, т.е. связь более полярна, а следовательно, и легче протонируется: $(Ti{=}O)^{2+} + H^+ \to (Ti{-}OH)^{3+}$.

В кристаллогидратах солей ванадила, как правило, присутствуют изолированные ионы ванадила, имеющие форму октаэдра или квадратной пирамиды с одной укороченной связью V=O. Такое строение, например, имеет сульфат $VOSO_4 \cdot 3H_2O$, выделяющийся из горячих водных растворов в виде кристаллов небесно-голубого цвета (рис. 3.10). Магнитный момент (μ = 1,72 м. Б.) соответствует одному неспаренному электрону.

При нагревании до 280 °С кристаллы обезвоживаются, превращаясь в светло-зеленый порошок α-$VOSO_4$, хорошо растворимый в воде*. В его структуре сохраняются ионы $[V{=}O]^{2+}$, лишь слабо взаимодействующие друг с другом: V=O···V=O···

При нагревании кристаллогидрата с концентрированной серной кислотой образуется другая полиморфная модификация сульфата ванадила β-$VOSO_4$, в которой реа-

* *Longo J. M.*, *Arnott R. J.* // J. Solid State Chem. — 1970. — V. 1. — P. 394.

лизуются зигзагообразные цепи —V—O—V—O—, подобные цепям в солях титанила. Это вещество по окраске напоминает α-форму, но в отличие от нее не растворимо в воде. Полиморфный переход β-$VOSO_4$ → α-$VOSO_4$ происходит при нагревании с небольшим количеством воды.

Соли ванадила получают восстановлением ванадиевого ангидрида в кислом растворе этиловым спиртом, щавелевой кислотой, соляной кислотой, сернистым газом, тиосульфатом, роданидом и др.:

$$V_2O_5 + H_2SO_4 + SO_2 = 2VOSO_4 + H_2O$$

Сульфат ванадила образуется также при длительном кипячении оксида ванадия(V) с концентрированной серной кислотой:

$$V_2O_5 + 2H_2SO_4(\text{конц.}) = 2VOSO_4 + {}^1\!/_2O_2\uparrow + 2H_2O$$

при нагревании ванадатов(V) с гидразином в сернокислом растворе:

$$4VO_3^- + N_2H_4 + 12H^+ = 4VO^{2+} + N_2\uparrow + 8H_2O$$

или при восстановлении подкисленных растворов ванадатов(V) солями меди(I), железа(II).

Очень удобным методом синтеза служит сопропорционирование производных ванадия(V) и ванадия(III) в растворах (быстрая реакция первого порядка) или в твердом состоянии. Помимо этого производные ванадия(IV) синтезируют окислением соединений V(III), например:

$$V_2O_3 + H_2SeO_4 = 2VO_2 + H_2SeO_3$$

и далее

$$2V_2O_3 + H_2SeO_3 = 4VO_2 + Se + H_2O$$

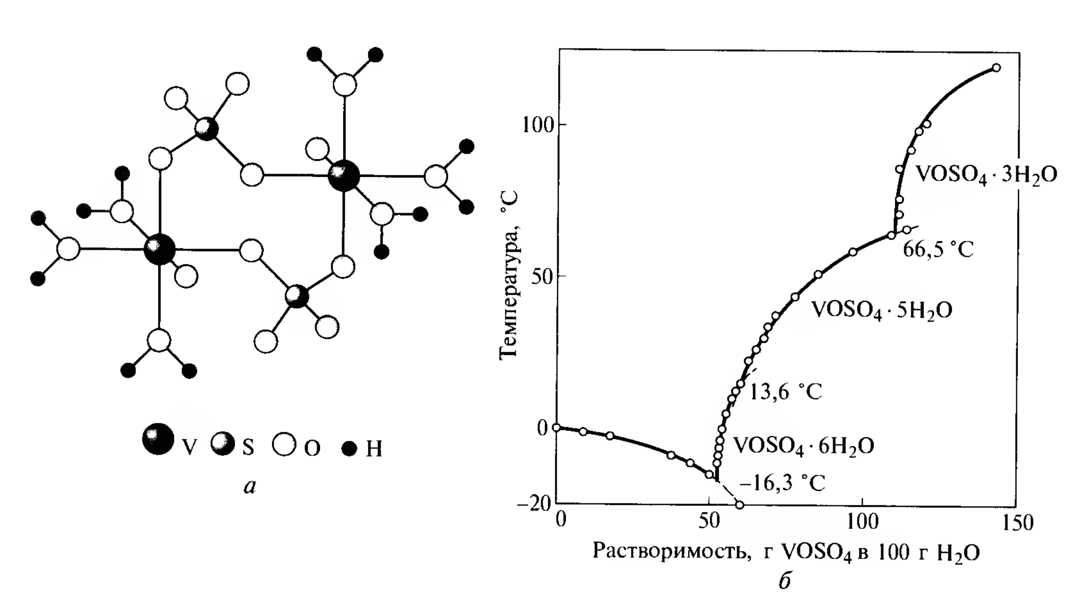


Рис. 3.10. Сульфат ванадила:
а — строение $VOSO_4 \cdot 3H_2O$; *б* — кривая растворимости $VOSO_4$ в воде

В слабокислой, нейтральной и щелочной средах соли ванадила могут быть окислены до оксида ванадия(V) или ванадатов(V):

$$10VOSO_4 + 2KMnO_4 + (7 + 5n)H_2O = 5V_2O_5 \cdot nH_2O + 2MnSO_4 + K_2SO_4 + 7H_2SO_4$$

$$2VOSO_4 + Na_2O_2 + 8NaOH = 2Na_3VO_4 + 2Na_2SO_4 + 4H_2O$$

$$2VOSO_4 + H_2SO_5 + (2 + n)H_2O = V_2O_5 \cdot nH_2O + 3H_2SO_4$$

Из фосфоромолибдатов в щелочной среде соли ванадила выделяют осадок молибденовой сини (см. гл. 4).

В то же время действием восстановителей (гидразина, металлического серебра, гидроксиламина и др.) соединения ванадия(IV) переводят в производные ванадия низших степеней окисления.

Водный раствор $VOSO_4$ вследствие гидролиза имеет кислую реакцию. Однако степень гидролиза незначительна; для подавления гидролиза достаточно 0,02 М H_2SO_4. При взаимодействии VO^{2+} с ионами OH^- в соотношении 1 : 1 образуется $VO(OH)^+$. При дальнейшем добавлении ионов OH^- выпадает коричневый осадок гидроксида $VO(OH)_2$. Осаждение заканчивается при pH 4,5. Оксогидроксиды ванадия(IV) найдены в природе в виде минералов: коричневого дуттонита $VO(OH)_2$ и черного долоресита $V_3O_4(OH)_4$ (или $3VO_2 \cdot 2H_2O$). Кристаллический $VO(OH)_2$ состоит из октаэдров $[VO_6]$, соединенных между собой в цепи (рис. 3.11). При температуре 200 °C он переходит в полугидрат $2VO_2 \cdot H_2O$, а при 250 °C — в безводный оксид VO_2. В избытке щелочи (при pH > 9) осадок растворяется с образованием желто-коричневых растворов, содержащих различные ванадат(IV)-ионы.

Ванадаты(IV), или ванадиты, представляют собой вещества коричневого цвета, устойчивые в щелочной среде и легко окисляющиеся на воздухе. Они образуются при добавлении щелочи к осадку гидроксида оксованадия(IV):

$$18VO(OH)_2 + 12KOH = K_{12}V_{18}O_{42} + 24H_2O$$

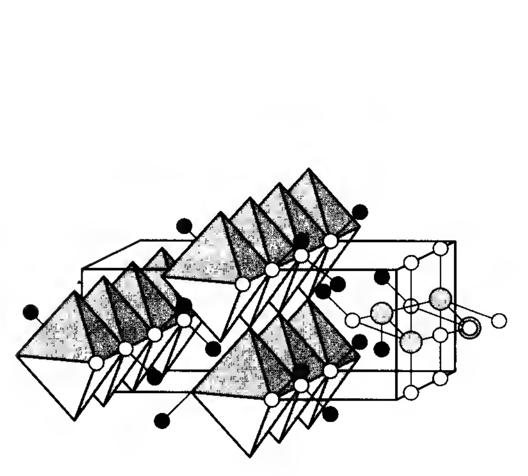


Рис. 3.11. Строение оксогидроксида $VO(OH)_2$

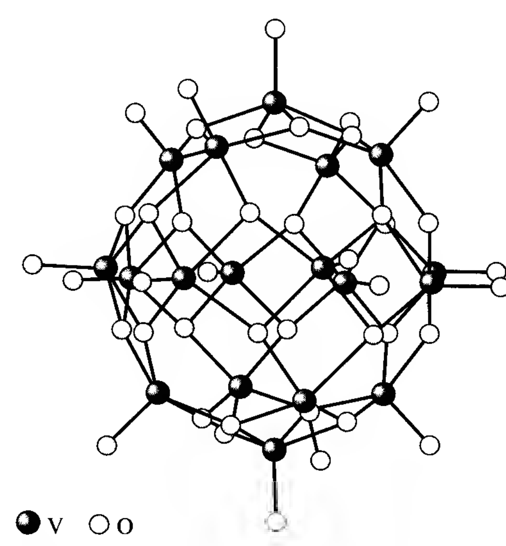


Рис. 3.12. Строение иона $[V_{18}O_{42}]^{12-}$, устойчивого в водных растворах ванадатов(IV)

Хотя ранее в учебной литературе было принято записывать состав выделяющихся из таких растворов кристаллических солей щелочных металлов в виде тетраванадатов(IV) $M_2V_4O_9 \cdot 7H_2O$, исследования последних двадцати лет показали, что большинство из них имеет простейшую формулу «$M_2V_3O_7 \cdot nH_2O$». Соли, кристаллизующиеся из водных растворов, содержат полиядерные оксоанионы $[V_{18}O_{42}]^{12-}$, образованные квадратными пирамидами $[VO_5]$, соединенными ребрами и вершинами в замкнутую сферическую оболочку (рис. 3.12). Такие ионы существуют и в щелочных растворах при pH 9—13. Сплавлением диоксида ванадия с гидроксидами или оксидами активных

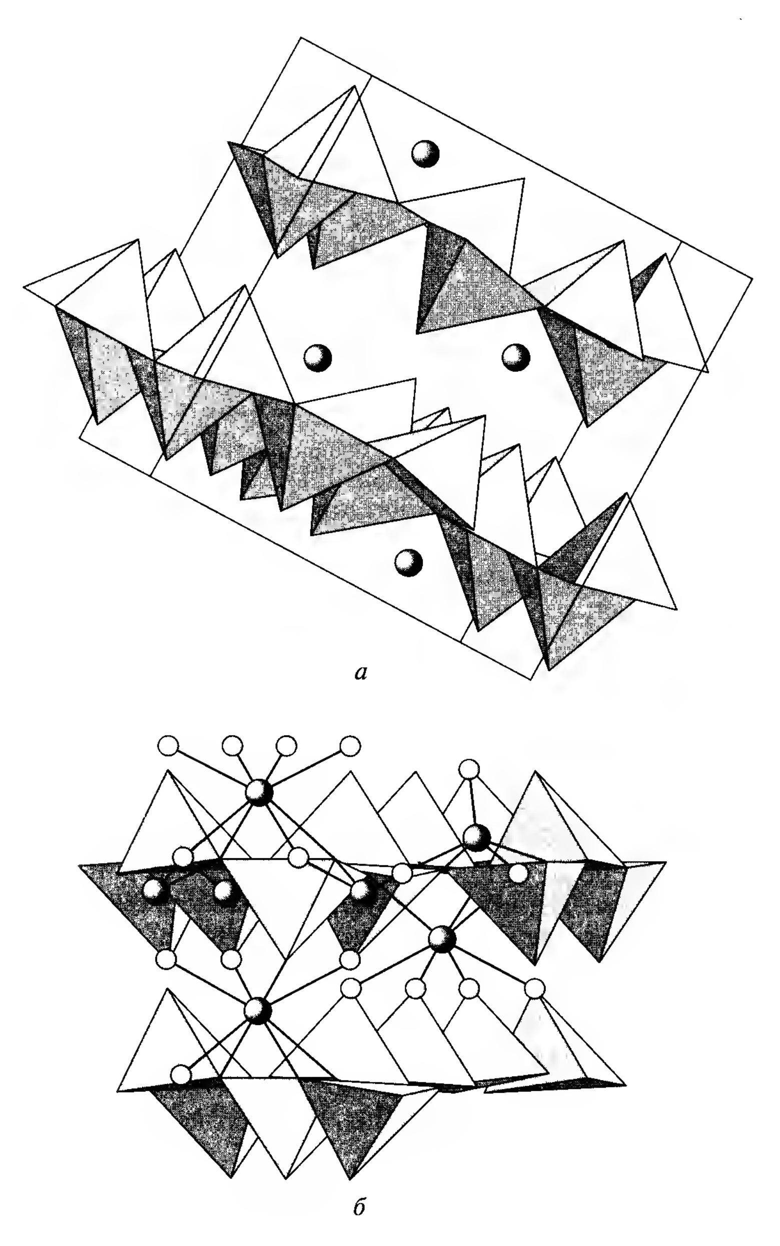


Рис. 3.13. Строение ванадатов(IV), полученных сплавлением:
а — CaV_3O_7; *б* — CaV_4O_9

металлов получают ванадаты(IV) разного состава. Например, для кальция описаны ванадаты(IV) CaV_3O_7, CaV_4O_9, $CaVO_3$, CaV_2O_5. В их структурах нет отдельных ионов ванадата(IV): они состоят из квадратных пирамид $[VO_5]$, соединенных общими ребрами в слои (рис. 3.13). Атомы кальция занимают пустоты между слоями. Многие ванадаты(IV) двухвалентных металлов состава MVO_3 имеют структуру перовскита

Для ванадия(IV) характерно образование комплексных соединений с кислороддонорными и азотдонорными лигандами. В большинстве из них, например в цианиде состава $K_2[VO(CN)_4]$, оксалате $K_2[VO(C_2O_4)_2]$ и ацетилацетонате $VO(acac)_2$, присутствует связь V=O, аналогичная найденной в солях ванадила.

При взаимодействии с цианидами сначала выпадает серый осадок:

$$VOSO_4 + 2KCN = VO(CN)_2\downarrow + K_2SO_4$$

растворяющийся в избытке цианида с образованием нестабильного комплекса $K_4[VO(CN)_6]$. При стехиометрических соотношениях реагентов $K_4[Fe(CN)_6]$ дает светло-зеленый осадок $(VO)_2[Fe(CN)_6]$, а $K_3[Fe(CN)_6]$ — желто-зеленый осадок двойной соли:

$$VOSO_4 + K_3[Fe(CN)_6] = (VO)K[Fe(CN)_6] + K_2SO_4$$

Число комплексов ванадия(IV), не содержащих связи V=O, крайне ограничено. Их синтез проводят электрохимическим окислением соединений ванадия(III) в неводной среде или взаимодействием оксованадиевых комплексов с хлористым тионилом.

Получены оксогидроксиды ванадия со смешанными степенями окисления +4, +5. При действии на оксид V_2O_5 водородом в момент выделения выпадает зеленый гидроксид, превращающийся в черный парамагнитный порошок $V_6O_{13}(OH)_2\cdot 5H_2O$. При нагревании он разлагается:

$$V_6O_{13}(OH)_2 = V_6O_{13} + H_2O + {}^1\!/_2O_2$$
$$V_6O_{13} = 6VO_2 + {}^1\!/_2O_2$$

Соединения ванадия(V)

Высшая степень окисления ванадия наиболее устойчива в щелочной среде. В щелочном растворе присутствуют разнообразные оксоанионы, состав которых зависит от концентрации ванадия и pH среды. Упрощенная диаграмма разных ионных форм приведена на рис. 3.14. В сильнощелочной среде при pH > 13 преобладают мономерные ортованадат-ионы VO_4^{3-}, представляющие собой правильные тетраэдры. Им соответствуют твердые ортованадаты, например Na_3VO_4, $Cu_3(VO_4)_2$, которые изоструктурны аналогичным ортофосфатам. При понижении pH происходит протонирование ортованадата:

$$VO_4^{3-} + H_2O \rightleftarrows HVO_4^{2-} + OH^-;\ K = 10^{-1}$$

с последующим объединением отдельных тетраэдров сначала в димеры:

$$2HVO_4^{2-} \rightleftarrows V_2O_7^{4-} + H_2O;\ K = 47{,}8,$$

затем в циклические или линейные оксоанионы:

$$2V_2O_7^{4-} + 2H_2O \rightleftarrows V_4O_{12}^{4-} + 4OH^-$$

Они входят в состав разных метаванадатов. Так, в зависимости от pH из водных растворов ванадата(V) натрия могут быть осаждены ортованадат Ag_3VO_4

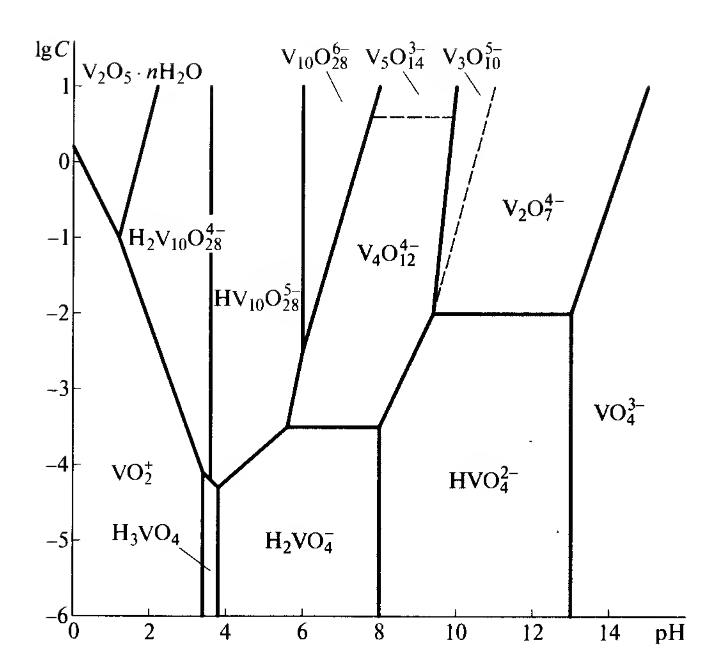


Рис. 3.14. Диаграмма состояния ванадия(V) в водных растворах в координатах логарифм молярной концентрации (C) ванадия — pH (□, □ — области существования форм с координационным числом ванадия(V), равным 4 и 6 соответственно)

(pH 5,8—6,5), диванадат $Ag_4V_2O_7$ (pH 5,5—5,8) и метаванадат $AgVO_3$ (pH 4,5). Все эти вещества и образующие их ванадат-ионы бесцветны. В кристаллической решетке ортованадатов присутствуют изолированные ортованадат-ионы, представляющие собой правильные тетраэдры. Диванадаты, часто по аналогии с фосфатами называемые пированадатами, содержат ионы $V_2O_7^{4-}$, состоящие из двух тетраэдров, связанных общей вершиной. Ни в одном из безводных метаванадатов не обнаружен ион VO_3^-: они содержат бесконечные цепи из тетраэдров $[VO_4]$, соединенных общими атомами кислорода. В тетраметаванадах четыре таких тетраэдра объединяются в циклический ион $V_4O_{12}^{4-}$. Именно этот ион преобладает в водных растворах ванадатов(V) при pH 8—10 и концентрации ванадия выше 0,01 моль/л.

Сходные процессы протекают в водных растворах ортофосфатов. О родственности строения ортофосфат- и ортованадат-ионов свидетельствует факт образования смешанного оксида VPO_5 при нагревании стехиометрической смеси ортофосфорной кислоты и ванадиевого ангидрида. Из водного раствора он выделяется в виде дигидрата светло-желтого цвета.

В отличие от фосфора для ванадия в водных растворах характерно координационное число шесть. Поэтому при определенных условиях тетраэдры $[VO_4]$, первоначально связанные общими вершинами в метаванадат-ионы, превращаются в октаэдры, которые объединяются друг с другом в полиядерные оксоанионы. Из них наиболее известен декаванадат, устойчивый в интервале pH 2—7:

$$10[H_2VO_4]^- + 6H^+ \rightleftarrows [H_2V_{10}O_{28}]^{4-} + 12H_2O;\ K = 6{,}3 \cdot 10^{61}.$$

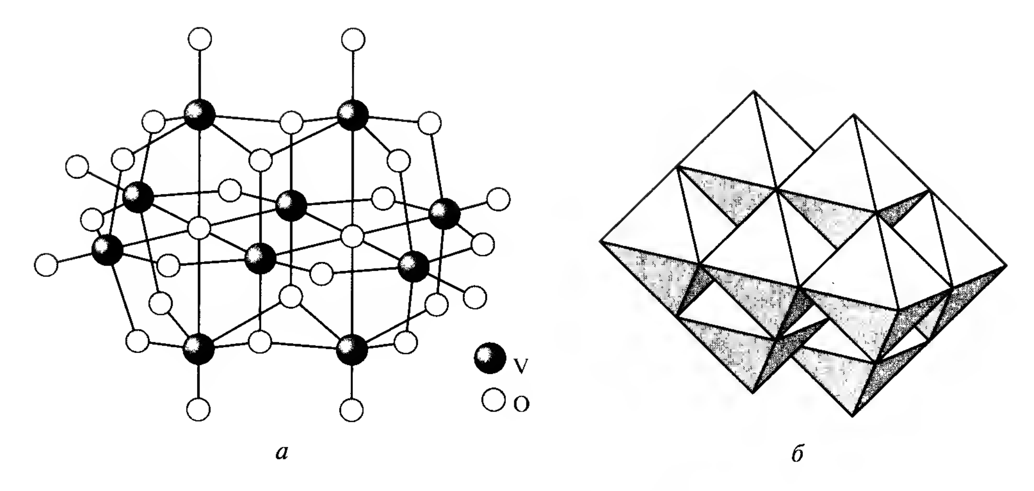


Рис. 3.15. Строение иона декаванадата:

а — структура $[V_{10}O_{28}]^{6-}$; *б* — представление иона $[V_{10}O_{28}]^{6-}$ в виде полиэдров (десять октаэдров соединены общими ребрами; два октаэдра не видны)

Растворы, содержащие этот ион, а также и твердые декаванадаты ярко-оранжевые.

Движущей силой поликонденсации, с одной стороны, является возрастание энтропии в результате образования большого числа молекул воды, с другой — упрочнение связей V—O—V за счет p_π—d_π-перекрывания, особенно сильно проявляющегося при замыкании циклов. Таким образом, в растворах преобладают циклические ионы. Триванадат-ионы оказываются неустойчивыми в растворах из-за неблагоприятных значений углов V—O—V в циклических тримерах, а пентаванадаты — по статистическим причинам*.

Изучено большое число декаванадатов разных металлов, отдельные из которых, например паскоит $Ca_3V_{10}O_{28} \cdot 17H_2O$, встречаются в природе в виде минералов. Ион $V_{10}O_{28}^{6-}$ состоит из десяти октаэдров $[VO_6]$, соединенных общими ребрами. В его основе лежат три пары октаэдров, образующих единый слой, к которому сверху и снизу примыкают еще по паре октаэдров, сочлененных общими ребрами. В результате этого возникает компактная высокосимметричная структура (рис. 3.15). Декаванадат-ион и другие полиоксоанионы переходных металлов (полиоксометаллаты), структура которых состоит из октаэдров $[MO_6]$, соединенных общими ребрами или гранями, называют *изополианионами*, а образованные ими соли — *изополисоединениями*.

Координационное число шесть характерно также для гидратов метаванадатов, например $KVO_3 \cdot H_2O$, $Ca(VO_3)_2 \cdot 2H_2O$, в структуре которых обнаружены сильно деформированные октаэдры $[VO_6]$, соединенные общими ребрами в бесконечные цепи (рис. 3.16). В образующихся при сплавлении оксида ванадия(V) с щелочами три- (KV_3O_8) и пентаванадатах ($K_3V_5O_{14}$) присутствуют либо отдельные анионы (рис. 3.16, *а*, *б*), либо слои из сочлененных общими ребрами октаэдров или пирамид. Аналогичные им изополианионы в

* *Von Tytko K. H., Mehmke J.* // Z. Anorg. Allg. Chem. — 1983. — Bd. 503. — S. 67.

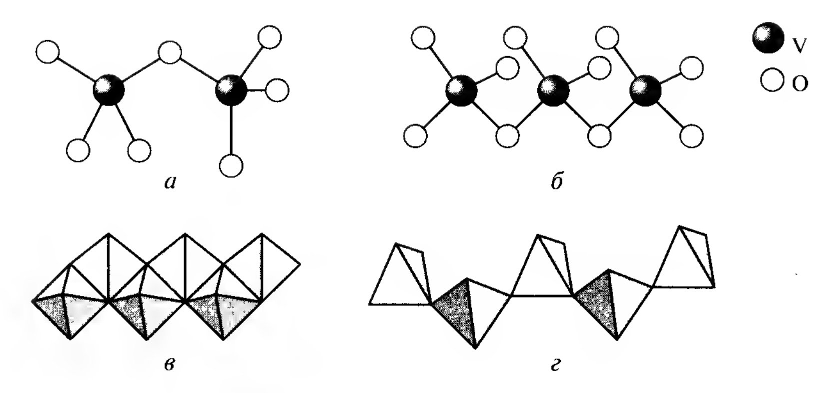


Рис. 3.16. Строение иона $V_2O_7^{4-}$ (*а*) в $Na_4V_2O_7$; иона $V_3O_{10}^{5-}$ (*б*) в $Na_5V_3O_{10}$; полимерного аниона в $KVO_3 \cdot H_2O$ (*в*) и KVO_3 (*г*)

водных растворах не найдены. В некоторых безводных метаванадатах содержатся ионы $(VO_3)_n^{n-}$, представляющие собой цепи из тетраэдров, соединенных общими вершинами (рис. 3.16, *г*), как в метафосфатах.

Метаванадат натрия может быть получен при взаимодействии хлорида натрия с оксидом ванадия(V) и кислородом:

$$2NaCl + V_2O_5 + {}^1\!/_2O_2 \overset{t}{=} 2NaVO_3 + Cl_2$$

Образующаяся соль реагирует с аммиаком и углекислым газом аналогично хлориду натрия:

$$NaVO_3 + NH_3 + CO_2 + H_2O = NH_4VO_3\downarrow + NaHCO_3$$

$$2NH_4VO_3 \overset{t}{=} 2NH_3 + V_2O_5 + H_2O$$

Предложено использовать данный метод для получения соды. В отличие от стандартной технологической схемы Сольве (см. т. 2, с. 42) это позволяет избежать образования солевых отходов, состоящих из хлорида кальция и непрореагировавшей до конца поваренной соли*.

При понижении pH декаванадат-ион постепенно протонируется, при этом некоторые атомы кислорода, связанные с ванадием, превращаются в OH-группы:

$$V_{10}O_{28}^{6-} + H^+ \rightleftarrows [(HO)V_{10}O_{27}]^{5-};\ K = 8{,}7 \cdot 10^6;$$

$$[(HO)V_{10}O_{27}]^{5-} + H^+ \rightleftarrows [(HO)_2V_{10}O_{26}]^{4-};\ K = 2{,}2 \cdot 10^4.$$

По мере увеличения числа гидроксогрупп в этих частицах их устойчивость и заряд уменьшаются: отдельные декаванадат-ионы начинают взаимодействовать между собой, образуя ленты из связанных друг с другом общими ребрами («конденсированных») октаэдров $[VO_6]$. Каждая такая лента состоит из двойного слоя октаэдров $[VO_6]$, центры которых расположены на расстоянии 0,28 нм

---

* *Trypuc M., Biatowicz K., Mazurek K.* // Ind. Eng. Chem. Res. — 2001. — V. 40. — P. 731.

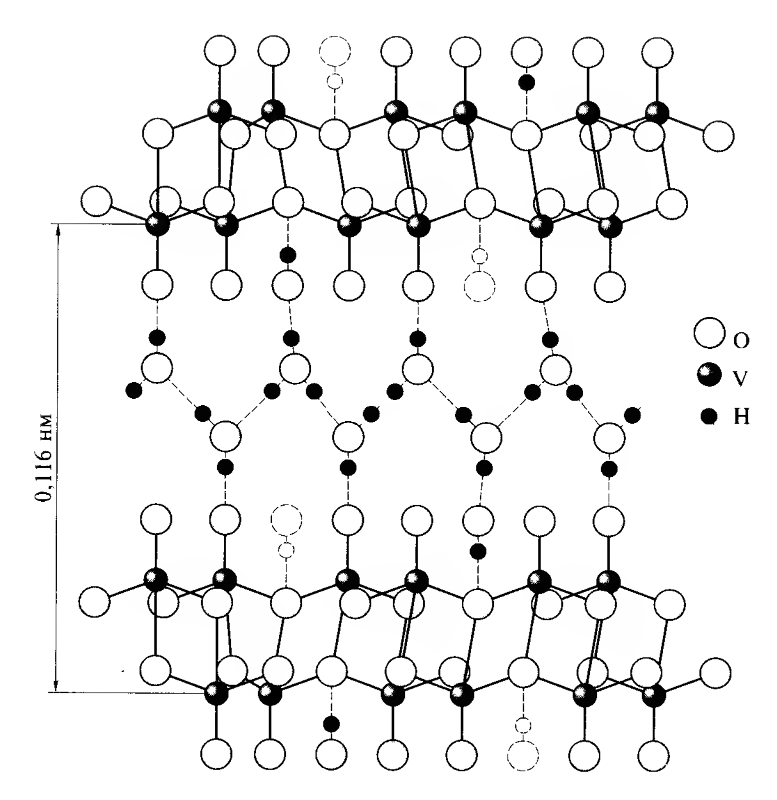


Рис. 3.17. Строение гидратированного оксида ванадия(V)

друг от друга*. Между слоями внедряются молекулы воды, приводящие вследствие высокой полярности связи V—OH к кислотной диссоциации:

$$V\text{—}OH + H_2O \rightleftarrows V\text{—}O^- + H_3O^+$$

Образовавшиеся соединения, условно называемые ванадиевыми кислотами, легко образуют коллоидные растворы, что препятствует выделению их в твердом виде. Твердый гидратированный оксид ванадия(V) удается осадить лишь из достаточно концентрированных растворов в виде целого ряда соединений, отличающихся степенью гидратации (рис. 3.17). Со временем осадок часто самопроизвольно растворяется, образуя золь. Устойчивые ярко окрашенные золи могут быть получены также при вливании расплавленного ванадиевого ангидрида в воду. Благодаря возможности обратимого введения ионов лития в слоистую структуру гелей, образующихся при коагуляции золей $V_2O_5 \cdot nH_2O$, ксерогели (т.е. гели, высушенные на воздухе) ванадатов предложено использовать в качестве катодных материалов в литиевых аккумуляторах (см. т. 2, гл. 2).

В области низких концентраций (менее 0,001 моль/л) ванадия(V) в водном растворе постепенное протонирование ортованадат-иона приводит к образованию ортованадиевой кислоты $H_3VO_4 \cdot 2H_2O$ или $VO(OH)_3(H_2O)_2$, известной лишь в сильно разбав-

* *Волков В.Л., Захарова Г.С., Бондаренка В.М.* // Ксерогели простых и сложных поливанадатов. — Екатеринбург: Уральское отд-ние РАН, 2001.

ленных растворах и устойчивой в очень узком интервале pH на границе между областями катионных и анионных форм (примерно при pH 3,5):

$$VO_4^{3-} \longrightarrow H_2VO_4^- \longrightarrow VO(OH)_3(H_2O)_2$$

В сильнокислой среде ванадий(V) в водных растворах существует в форме моноядерных катионов диоксованадия VO_2^+, иногда называемых ионами ванадина:

$$[H_2V_{10}O_{28}]^{4-} + 14H^+ \rightleftarrows 10VO_2^+ + 8H_2O;\ K = 5{,}0 \cdot 10^6.$$

Желтые растворы, содержащие ионы $[VO_2(H_2O)_4]^+$, достаточно устойчивы, но при попытке выделения твердых солей разлагаются с образованием гидратированного оксида ванадия(V).

Спектральными методами доказано, что в гидратированном ионе ванадина два атома кислорода, соединенные с атомом ванадия двойной связью, находятся в *цис*-положении друг к другу. В среде концентрированных серной и хлорной кислот ионы диоксованадия образуют димеры:

$$2[VO_2(H_2O)_4]^+ + 2H^+ = [V_2O_3(H_2O)_8]^{4+} + H_2O$$

придающие растворам темно-красный цвет*. В 13—16 М растворе H_2SO_4 они полимеризуются в длинные цепи $[O{=}V{-}O{-}(V{-}O)_n{-}V{=}O]^{3n+4}$.

Из водных растворов твердые соли диоксованадия не выделены. Их получают твердофазно. Например, при сплавлении оксида ванадия(V) с пиросульфатом цезия $Cs_2S_2O_7$ в атмосфере кислорода (для предотвращения восстановления ванадия) получены кристаллы $CsVO_2SO_4$**. В отсутствие ионов щелочного металла образуется соль $V_2O_3(SO_4)_2$. В обоих веществах присутствуют цепочки из атомов ванадия, связанных друг с другом атомами кислорода и мостиковыми сульфатными группами.

В соединении $Cs[VO_2(NO_3)_2]$, полученном взаимодействием ванадия с дымящей азотной кислотой в присутствии нитрата цезия, атомы ванадия также образуют цепи $\cdots{-}O{-}V({=}O){-}O{-}V({=}O){-}\cdots$, а монодентатные нитратные группы дополняют координационное число металла до 5***.

Безводный нитрат диоксованадия(V) получают окислением металлического ванадия диоксидом азота в ацетонитриле:

$$V + 2N_2O_4 = VO_2NO_3 + 3NO$$

Продукт реакции представляет собой кирпично-красный порошок, разлагающийся водой. При действии на высший оксид ванадия азотного ангидрида

* *Madic C., Begun G. M.* // Inorg. Chem. — 1984. — V. 23. — P. 469.

** *Rasmussen S. B., Boghosian S., Nielsen K. et al.* // Inorg. Chem. — 2004. — V. 43. — P. 3697.

*** Данные предоставлены Д. В. Паламарчуком и И. В. Морозовым (химический факультет МГУ им. М. В. Ломоносова).

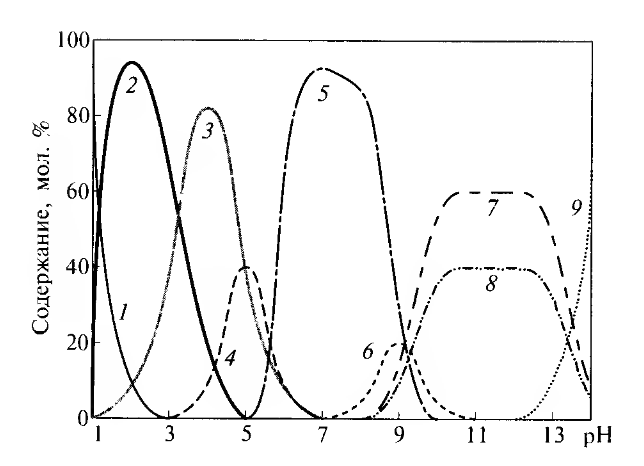


Рис. 3.18. Содержание разных катионных и анионных форм ванадия в 0,1 М растворе в зависимости от pH:

1 — VO_2^+; *2* — $V_{10}O_{26}(OH)_2^{4-}$; *3* — $V_{10}O_{27}(OH)^{5-}$; *4* — $V_{10}O_{28}^{6-}$; *5* — $V_4O_{12}^{4-}$; *6* — $V_2O_6(OH)^{3-}$; *7* — $V_2O_7^{4-}$; *8* — $VO_3(OH)^{2-}$; *9* — VO_4^{3-}

образуется тринитрат оксованадия(V)* — желтая жидкость, кристаллизующаяся при температуре 2 °С:

$$V_2O_5 + 3N_2O_5 = 2VO(NO_3)_3$$

Это вещество может быть также получено взаимодействием ванадия с дымящей азотной кислотой. По данным электронной дифракции и инфракрасной спектроскопии соединение $VO(NO_3)_3$ имеет молекулярное строение как в паре, так и в жидкой фазе. В присутствии следов влаги тринитрат оксованадия(V) гидролизуется. Средний нитрат ванадия(V) неизвестен.

Изучение катионных форм ванадия в сильнокислых средах методом спектроскопии ядерного магнитного резонанса на ядрах ^{15}N показало наличие равновесий:

$$VO(NO_3)_3 \underset{HNO_3}{\overset{H_2O}{\rightleftarrows}} V_2O_3(NO_3)_4 \underset{HNO_3}{\overset{H_2O}{\rightleftarrows}} VO_2NO_3 \underset{HNO_3}{\overset{H_2O}{\rightleftarrows}} V_2O_5 \cdot xH_2O$$

Таким образом, при медленном подкислении раствора ортованадата окраска постепенно изменяется от бесцветной (ортованадаты, метаванадаты) до оранжевой (декаванадаты и другие изополианионы), оранжево-красной (коллоидный раствор гидратированного V_2O_5) и, наконец, желтой — характерной для катионных оксоформ ванадия(V). Диаграмма распределения ионных форм ванадия(V) в водных растворах при разных значениях pH представлена на рис. 3.18.

Ванадаты щелочных металлов хорошо растворимы в воде, при добавлении в такой раствор твердого хлорида аммония в присутствии аммиака осаждается бесцветный метаванадат NH_4VO_3, трудно растворимый в насыщенных растворах аммонийных солей. Ионы меди(II) позволяют различить растворы орто- и

* Синтезы неорганических соединений / Под ред. У.Джолли. — М.: Мир, 1966. — Т. 1. — С. 178.

метаванадатов. С ортованадатами они дают синевато-зеленый, а с метаванадатами — яблочно-зеленый осадок.

Под действием восстановителей водные растворы и расплавы ванадатов(V) переходят в соединения ванадия низших степеней окисления. В водных растворах восстановление проводят в кислой среде. Восстановление ванадатов сероводородом, концентрированной соляной кислотой, сахарозой, этанолом, сернистым газом, сульфитами, щавелевой, винной и аскорбиновой кислотами при рН ~ 2 ведет к образованию катионов VO^{2+}:

$$Na_6V_{10}O_{28} + 18H_2C_2O_4 = 3Na_2C_2O_4 + 10VOC_2O_4 + 10CO_2\uparrow + 18H_2O$$

Тиосульфатом соединения ванадия(V) также восстанавливаются до солей ванадила:

$$8VO_3^- + S_2O_3^{2-} + 22H^+ = 8VO^{2+} + 2SO_4^{2-} + 11H_2O$$

Ванадаты(V) постепенно превращаются в производные ванадия(IV) при длительном кипячении их растворов. О протекании процесса свидетельствует появление синей окраски.

Иодистый водород в кислых растворах переводит ванадий(V) в ванадий(III):

$$NaVO_3 + 3HI + 3HCl = VCl_3 + I_2 + NaI + 3H_2O$$

Зеленая окраска раствора, характерная для ионов V^{3+}, становится заметной при удалении иода кипячением. Активные металлы, такие как цинк, алюминий, магний, кадмий, в кислой среде последовательно восстанавливают ванадат-ионы до соединений V(IV), V(III) и, наконец, V(II). При этом бесцветный раствор (ионы VO_4^{3-} или $V_4O_{12}^{4-}$) последовательно переходит в оранжевый ($V_{10}O_{28}^{6-}$), зеленый (смесь $V_{10}O_{28}^{6-}$ и VO^{2+}), синий (VO^{2+}), зеленый (V^{3+}) и фиолетовый (V^{2+}). Разные формы ванадия, устойчивые в водных растворах, представлены на диаграмме Пурбе (рис. 3.19).

Неполное восстановление ванадат-ионов приводит к образованию полиядерных соединений со смешанными валентностями, в которых атомы ванадия находятся в разных степенях окисления, например +4 и +5, +3 и +4. Гексаванадатный анион $[HV_2^{+5}V_4^{+4}O_{15}]^{3-}$ устойчив при рН 7,5—8,7. В интервале рН 4,0—6,4 существуют 6 декаванадатов со смешанными степенями окисления +4, +5, в которых от 2 до 7 атомов V^{+5} замещены на атомы V^{+4}. Из них стабильны только $[HV_7^{+5}V_3^{+4}O_{26}]^{4-}$ и $[HV_3^{+5}V_7^{+4}O_{24}]^{4-}$. Смешанные (IV, V) изополианионы часто имеют сложную форму, напоминающую сферу. При облучении светом растворов ванадатов в метаноле получены изополианионы*, внутри которых содержатся частицы сравнительно небольшого размера, например ионы Cl^-, CO_3^{2-} и даже VO_4^{3-} (рис. 3.20):

$$4V_4O_{12}^{4-} + CO_3^{2-} + 4CH_3OH = [V_{15}O_{36}(CO_3)]^{7-} + VO_4^{3-} + 8OH^- + 4HCHO$$

Подобно анионам других кислородсодержащих кислот ванадаты могут выступать в качестве лигандов. Примером такого комплекса служит тетраванадат *тетракис*-(фенантролин)дикобальта(II) $[Co_2(phen)_4V_4O_{12}]$, образующийся при выдерживании в автоклаве при температуре 140 °С растворов метаванадата калия, нитрата кобальта и фенантролина. Комплекс** представляет собой ди-

---

* *Yamase T., Ohtaka K.* // J. Chem. Soc. Dalton Trans. —1994. — P. 2599; *Khan M.I., Yohannes E., Doedens R.J.* // Inorg. Chem. — 2003. — V. 42. — P. 3125.

** *Kuscera R., Gyepes R., Zurkova L.* // Cryst. Res. Technol. — 2002. — V. 37. — N 8. — P. 90.

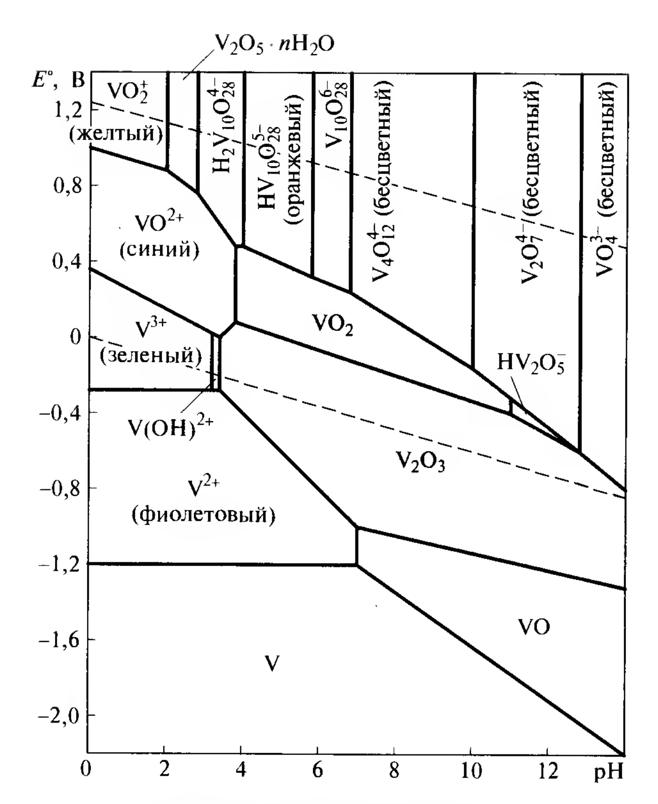


Рис. 3.19. Диаграмма Пурбе для ванадия (пунктиром ограничена область термодинамической устойчивости воды)

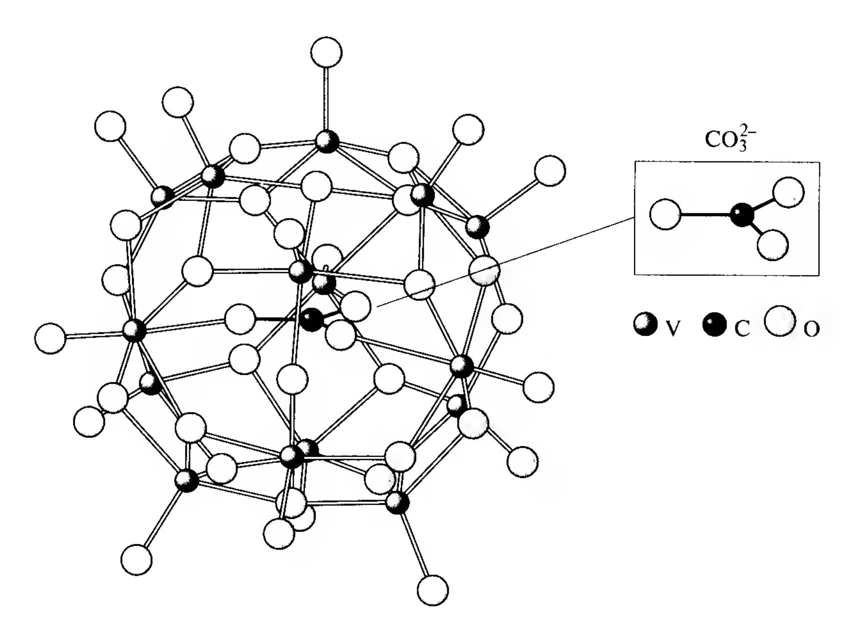


Рис. 3.20. Строение иона $[V_{15}O_{36}(CO_3)]^{7-}$

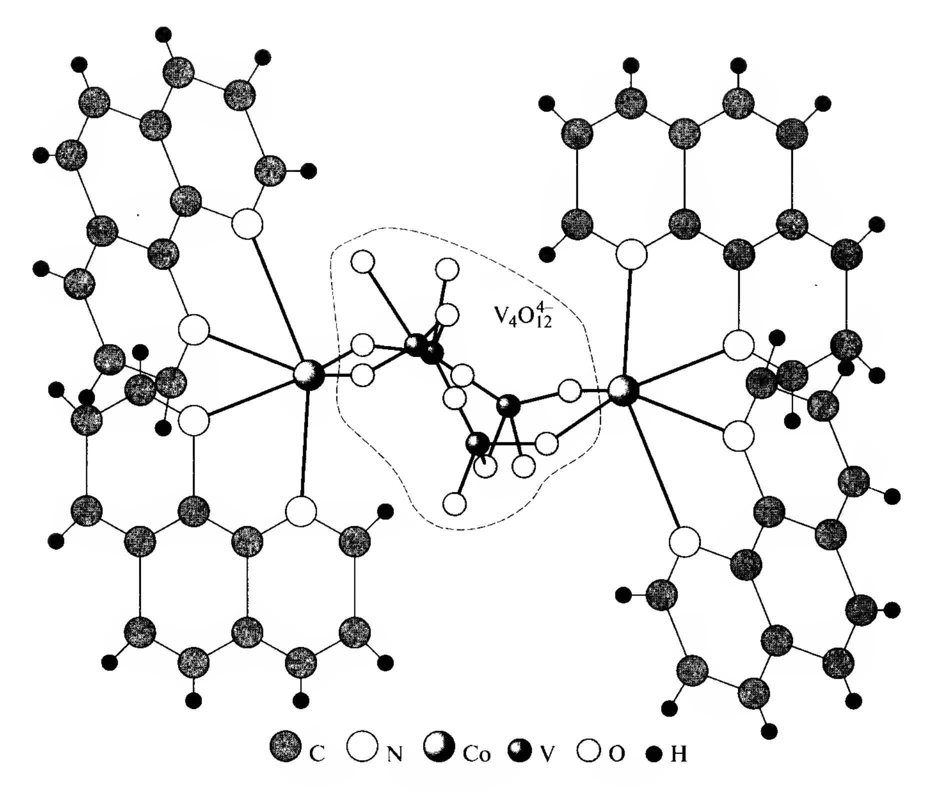


Рис. 3.21. Строение комплекса $Co_2(phen)_4V_4O_{12}$

мер, в котором два атома кобальта связаны друг с другом тетраванадат-ионом, выступающим в роли мостикового лиганда (рис. 3.21).

Соединения ниобия и тантала

О химии водных растворов соединений ниобия и тантала известно гораздо меньше. При нейтрализации щелочами водных растворов пентагалогенидов ниобия и тантала образуются студенистые белые осадки гидратированных оксидов $M_2O_5 \cdot xH_2O$, состав которых зависит от условий проведения опыта. При их хранении или нагревании протекают процессы оляции и оксоляции, аналогичные описанным для титановых кислот. Дегидратация заканчивается образованием оксида M_2O_5. Сплавление оксидов с щелочами или карбонатами приводит к получению ниобатов и танталатов, например, $NaMO_3$, NaM_3O_8, $Na_2M_4O_{11}$, Na_3MO_4, Na_5MO_5, $Na_2M_8O_{21}$ (M = Nb, Ta), в которых атом ниобия или тантала находится в центре кислородного октаэдра*.

Например, метаниобаты натрия и калия $MNbO_3$ имеют структуру перовскита. В ортониобате натрия Na_3NbO_4 октаэдры $[NbO_6]$ связаны друг с другом четырьмя общими ребрами в ионы $Nb_4O_{16}^{12-}$, а в пустотах между ними находятся ионы натрия. При выщелачивании плава водой ниобаты и танталаты пере-

* Исключение составляют соединения скандия и редкоземельных элементов, содержащие изолированные анионы ортоформы: $ScNbO_4$, а также соли типа Na_5MO_5, в которых атом металла находится внутри искаженной тригональной бипирамиды из атомов кислорода.

Ванадиевые и ниобиевые бронзы

Оксидные бронзы можно рассматривать как продукт неполного восстановления ванадатов(V) и ниобатов(V). Они представляют собой твердые растворы внедрения атомов металла в пустоты ванадийкислородного и ниобийкислородного каркасов (рис. 3.22).

В невосстановленных ванадатах нет *d*-электронов, что и обусловливаст отсутствие проводимости. При частичном восстановлении ванадия в *d*-зону поступают электроны, вещество становится проводником. Синтез ванадиевых бронз основан на том, что растворы оксидов или галогенидов в расплаве V_2O_5 при охлаждении отщепляют кислород, при этом часть атомов V^V восстанавливается до V^{IV}. В результате образуются сине-черные хорошо проводящие бронзы, например $Li_xV_2O_5$. В системе при температуре 650 °С существуют три типа фаз ванадиевых бронз: α ($x = 0-0{,}13$), β ($x = 0{,}22-0{,}62$), γ ($x = 0{,}88-1{,}0$). Фаза α изотипна с пентаоксидом и рассматривается как твердый раствор лития в V_2O_5. Фаза β изотипна с натрийванадиевой бронзой $Na_{2-x}V_6O_{15}$. Сходны по разнообразию составов натрийванадиевые бронзы $Na_xV_2O_5$. Их структуры образованы преимущественно гофрированными слоями из повернутых в противоположные стороны искаженных квадратных пирамид $[VO_5]$, в пустотах между которыми размещаются ионы щелочных металлов (см. рис. 3.22, *а*). Присутствующая на фазовой диаграмме системы V_2O_5—Na_2O фаза NaV_6O_{15} (см. рис. 3.22, *б*) относится к

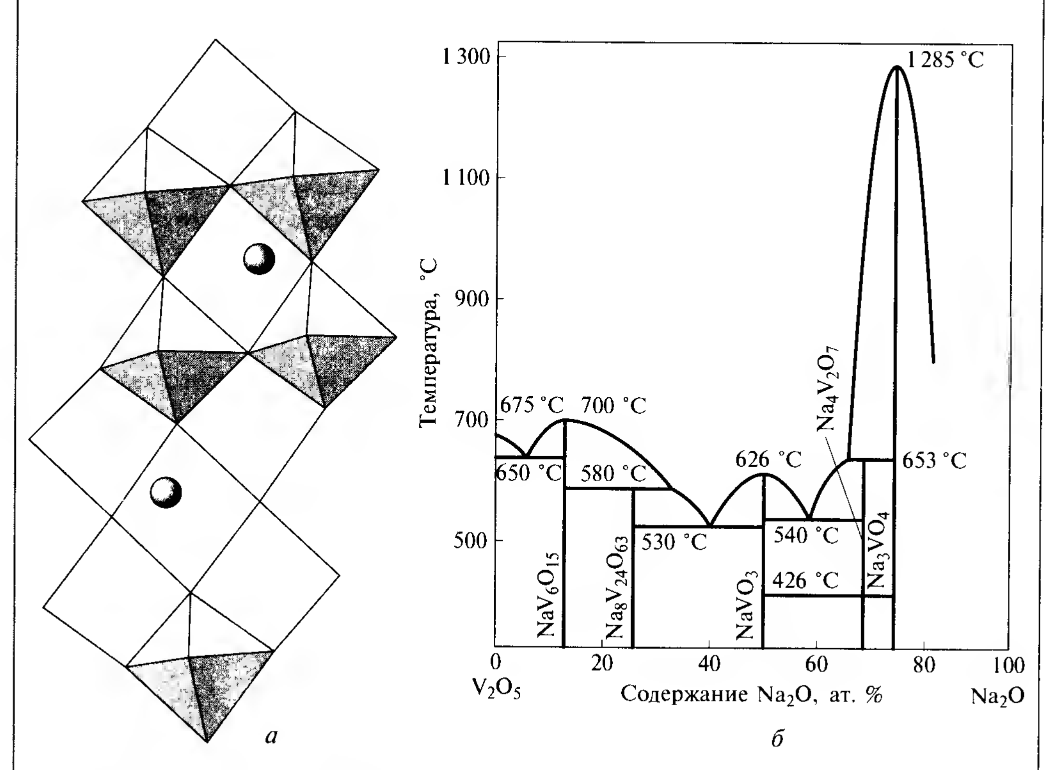


Рис. 3.22. Структура ванадиевой бронзы (*а*) (атомы Na расположены между слоями из пирамид $[VO_5]$ в структуре V_2O_5); фазовая диаграмма системы V_2O_5—Na_2O (*б*) (изотерма при 426 °С показывает полиморфный переход в $Na_4V_2O_7$)

натрийванадиевым бронзам. Ванадиевые бронзы не растворимы в воде, но разрушаются под действием кислот и щелочей. При нагревании на воздухе до 500—600 °С они окисляются в ванадаты(V).

Аналогично получают ниобиевые бронзы. Так, при спекании оксидов SrO и NbO_2 (1 200 °С) или $SrCO_3$ и Nb_2O_5 в токе H_2 (1 150 °С) образуются кубические перовскитные бронзы Sr_xNbO_3. С ростом содержания стронция цвет бронз изменяется от темно-синего до красного. Структуры бронз характеризуются разными сочленениями октаэдров $[NbO_6]$. Электропроводность ниобиевых бронз щелочноземельных металлов понижается в ряду Са < Sr < Ва. Стронциевые ниобиевые бронзы используют в качестве кислородного электрода в топливных элементах.

Известны многочисленные бронзы и более сложных составов — тройные ($NaBa_2Nb_5O_{15}$) и даже четверные ($Na_3Ba_2YNb_{10}O_{30}$).

*Разнообразие ванадатов**

Отличительная особенность химии водных растворов ванадия в высшей степени окисления заключается в способности образовывать различные изополисоединения. В табл. 3.5 перечислены изополиоксованадаты, которые были выделены в виде кристаллических солей. Координационные числа ванадия в этих анионах равны 4—6.

Структурная химия ванадатов достаточно сложна. В кристаллических солях, например K_3VO_4, $Na_3VO_4 \cdot 2H_2O$, ZrV_2O_7 и т.д., ионы VO_4^{3-} и $V_2O_7^{4-}$ содержат тетраэдрически координированные атомы металла. Диванадат в растворе по структуре аналогичен пирофосфату $P_2O_7^{4-}$.

При pH 7—10 в водных растворах преобладают бесцветные метаванадаты в форме тримерных и тетрамерных анионов. При кристаллизации из таких растворов чаще всего выделяются соли, содержащие бесконечные цепи тетраэдров $[VO_4]$ (KVO_3, $NaVO_3$, NH_4VO_3, $TlVO_3$; см. рис. 3.16, *г*) или искаженных тригональных бипирамид $[VO_5]$ ($KVO_3 \cdot H_2O$, $NaVO_3 \cdot 1{,}89H_2O$, $Ca(VO_3)_2 \cdot 2H_2O$ и $Sr(VO_3)_2 \cdot 4H_2O$; см. рис. 3.16, *в*). Так, при растворении ванадиевого ангидрида в растворе гидроксида натрия при pH 10 образуется метаванадат, кристаллизующийся в форме гидрата $NaVO_3 \cdot H_2O$. Безводные метаванадаты щелочных металлов получают сплавлением:

$$Na_2CO_3 + V_2O_5 \overset{t}{=} 2NaVO_3 + CO_2\uparrow$$

Кристаллических три- и тетраванадатов известно гораздо меньше. Примером может служить выделенная из раствора оксида ванадия(V) в *трет*-бутиламине при pH 10,4 соль $[(трет\text{-}C_4H_9)NH_3]_4[V_4O_{12}]$**. В ее составе содержится циклический анион $[V_4O_{12}]^{4-}$, образованный из соединенных вершинами тетраэдров $[VO_4]$ (рис. 3.23, *а*).

Подкисление растворов метаванадатов до pH 7 или ниже ведет к образованию оранжевых растворов, содержащих анион декаванадата $[V_{10}O_{28}]^{6-}$ (см. рис. 3.15).

---

* При написании этого раздела использованы материалы курсовой работы студента химического факультета МГУ им. М.В.Ломоносова А.Громова. Авторы выражают ему благодарность.

** *Roman P., Jose A. S., Luque A., Gutierrez-Zorilla J. M.* // Inorg. Chem. — 1993. — V. 32. — P. 775.

Таблица 3.5

Оксосоли ванадия в степенях окисления +4, +5, полученные из водных и неводных растворов

Анион	Координационное число ванадия	Изополиванадаты
VO_4^{3-}	4	$M^I_3VO_4$ (M^I = K, Ag); $Na_3VO_4 \cdot 2H_2O$ $M^{II}_3(VO_4)_2$ (M^{II} = Sr, Ba); $AlPO_4 \cdot 3H_2O$ $M^{III}VO_4$ (M^{III} = Sc, Ln, Bi, Fe) $Cu_3(VO_4)_2 \cdot 3H_2O$
$V_2O_7^{4-}$	4	$Ca_2V_2O_7 \cdot 2H_2O$; $M^I_4V_2O_7$ (M^I = NH_4, Na, K, Ag) ZrV_2O_7
$(VO_3^-)_\infty$	4	M^IVO_3 (M^I = K, Na, NH_4, Tl)
	5	$KVO_3 \cdot H_2O$; $NaVO_3 \cdot 1{,}89H_2O$; $Ca(VO_3)_2 \cdot 2H_2O$ $Sr(VO_3)_2 \cdot 4H_2O$
$V_4O_{12}^{4-}$	4	$R_4V_4O_{12}$ (R = $[(н\text{-}C_4H_9)_4N]^+$; $[(трет\text{-}C_4H_9)NH_3]^+$)
$V_{10}O_{28}^{6-}$	6	$M^I_6V_{10}O_{28}$ (M^I = Na; NH_4, Cs) $K_2M^{II}_2V_{10}O_{28} \cdot 16H_2O$ (M^{II} = Zn, Mn, Mg) $Ca_3V_{10}O_{28} \cdot 17H_2O$; $Na_2Mg_2V_{10}O_{28} \cdot 24H_2O$
$V_{18}O_{42}^{12-}$	5	$Ba_6V_{18}O_{42}$; $M^I_{12}V_{18}O_{42}$ (M^I = Tl, Cs, Rb) $Na_{12}V_{18}O_{42} \cdot 24H_2O$; $K_{12}V_{18}O_{42} \cdot 16H_2O$
$V_{19}O_{49}^{9-}$	4—6	$K_9V_{19}O_{49} \cdot 11H_2O$
$V_3O_8^{2-}$	4, 5	$(NH_4)_2V_3O_8 \cdot 0{,}5H_2O$; $K_2V_3O_8$
$V_{10}O_{26}^{4-}$	4, 5	$[(CH_3)_4N]_4V_{10}O_{26}$
$(V_3O_8^-)_\infty$	5, 6	$M^IV_3O_8$ (M^I = NH_4, Na, K, Rb, Cs)
$V_5O_{14}^{3-}$	4	$[(н\text{-}C_4H_9)_4N]_3V_5O_{14}$

После нагревания или старения из них иногда удается выделить темно-красные кристаллы триванадатов. Эти соли имеют эмпирическую формулу $M^IV_3O_8$ (M^I = NH_4, K, Rb, Cs), но иногда их записывают как $M_2V_6O_{16}$ и называют гексаванадатами. Калиевые и цезиевые триванадаты содержат бесконечные вытянутые слои полиэдров $[VO_5]$ и $[VO_6]$. Другой полимерный анион содержится в желтой соли $K_3V_5O_{14}$, которая также осаждается из водного раствора. Структура этого аниона может быть представлена как бесконечные слои соединенных вершинами квадратных пирамид $[VO_5]$ и тетраэдров $[VO_4]$. Структура аниона в водном растворе соли $[(н\text{-}C_4H_9)_4N]_3[V_5O_{14}]$ представлена на рис. 3.23, *б*.

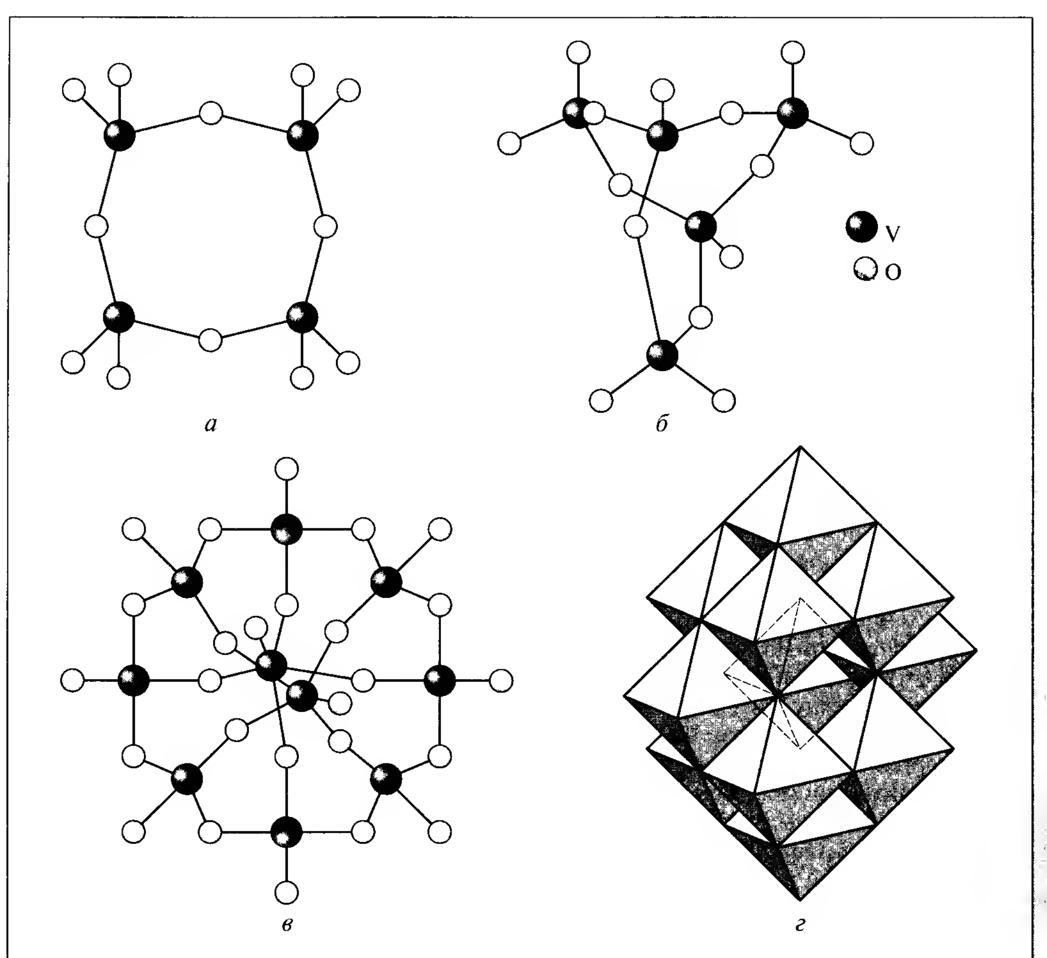


Рис. 3.23. Строение некоторых изополи- и гетерополиванадатов(V) и (IV, V):
а — $[V_4O_{12}]^{4-}$; *б* — $[V_5O_{14}]^{3-}$; *в* — $[V_{10}O_{26}]^{4-}$; *г* — $[MnV_{13}O_{38}]^{7-}$

При окислении персульфатом калия сульфата марганца(II), растворенного в подкисленном растворе ванадата, образуется оранжево-красный 13-ванадоманганат(IV) $K_7[MnV_{13}O_{38}]$ (рис. 3.23, *г*). Ионы $[MnV_{13}O_{38}]^{7-}$ стабильны в водном растворе при pH 3—6; в более кислой среде устойчив анион $[MnV_{11}O_{32}]^{5-}$. Синтезировано большое число и других гетерополиванадатов, содержащих атомы никеля, кобальта, алюминия, кремния, фосфора.

ходят в раствор, образуя в зависимости от pH различные оксо- и гидроксоанионы. Так, в сильнощелочных средах преобладают моноядерные частицы $[MO_2(OH)_4]^{3-}$ с координационным числом шесть, которые при понижении кислотности среды необратимо объединяются в шестиядерные изополианионы $[M_6O_{19}]^{8-}$ (M = Nb, Ta), образованные из шести октаэдров $[MO_6]$, сочлененных общими ребрами в единый октаэдр (рис. 3.24, *а*):

$$6NbO_4^{3-} + 10H^+ = Nb_6O_{19}^{8-} + 5H_2O$$

Изополиниобаты способны сохранять устойчивость, присоединяя от одного до трех протонов. Последующее подкисление (до pH 5 в случае ниобия и pH 10 в случае тантала) приводит к осаждению гидратированных оксидов:
при pH 12:

$$Nb_6O_{19}^{8-} + H^+ \rightleftarrows [HNb_6O_{19}]^{7-}$$

при pH 9:

$$[HNb_6O_{19}]^{7-} + H^+ \rightleftarrows Nb_6O_{18}^{6-} + H_2O$$

при pH 4,5:

$$Nb_6O_{18}^{6-} + 6H^+ + xH_2O = H_6Nb_6O_{18} \cdot xH_2O \ (Nb_2O_5 \cdot xH_2O) \ \text{(необратимо)}$$

При прокаливании изополиниобаты и изополитанталаты переходят в метаформу:

$$K_8Nb_6O_{19} \cdot 12H_2O \overset{t}{=} 6KNbO_3 + 2KOH + 11H_2O$$

В сернокислых растворах ниобатов при концентрации 10^{-2} моль/л присутствуют комплексы $[NbO(SO_4)_2]^-$ и $[NbO_2(SO_4)]^-$. Действие на такие растворы металлического цинка приводит к образованию красно-коричневого раствора, в котором происходит частичное восстановление ниобия до +4.

Сплавлением оксидов ниобия и тантала с пиросульфатом калия могут быть получены многочисленные оксосульфаты, например, $Nb_2O_4SO_4$, $Nb_2O_3(SO_4)_2$, $Nb_2O_2(SO_4)_3$, $Nb_2O(SO_4)_4$ или двойные соли $K_7Nb(SO_4)_6$. При нагревании они разлагаются на Nb_2O_5 и SO_3. Реакция между пентахлоридами ниобия и тантала и диоксидом азота приводит к образованию оксонитратов $MO(NO_3)_3$. В присутствии воды все эти вещества мгновенно подвергаются необратимому гидролизу до гидратированного оксида.

При взаимодействии бензольных растворов пентахлоридов ниобия и тантала с алкоголятами щелочных металлов (RONa) или спиртами (ROH) в присутствии аммиака образуются алкоксиды $M(OR)_5$ — бесцветные легколетучие твердые вещества, хорошо растворимые в органических растворителях и устойчивые в паре благодаря слабому π-перекрыванию заполненных p-орбиталей атомов кислорода с вакантными d-орбиталями атома металла. Они состоят из димерных молекул, представляющих собой два октаэдра с общим ребром. Эти вещества легко гидролизуются водой, превращаясь в гидратированные оксиды, благодаря чему находят применение при нанесе-

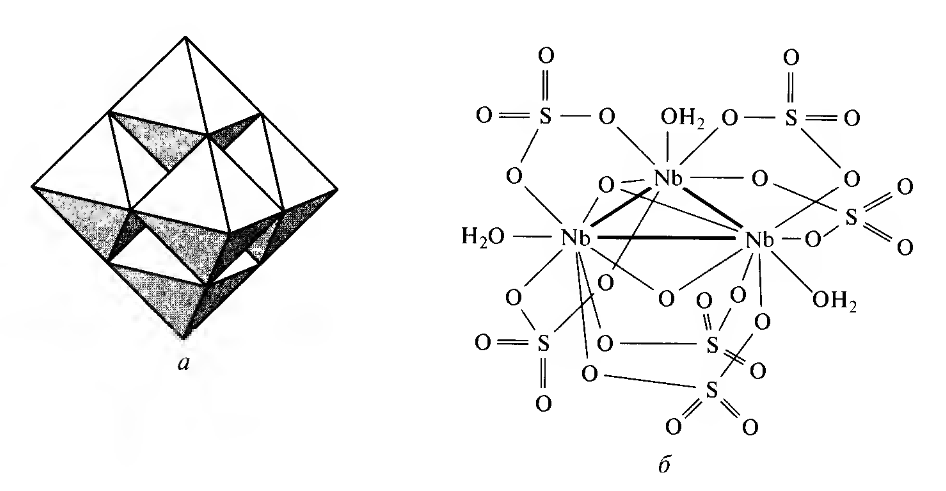


Рис. 3.24. Строение ионов $[M_6O_{19}]^{8-}$ (M = Nb, Ta) (*а*) и $[Nb_3O_2(SO_4)_6(H_2O)_3]^{5-}$ (*б*)

Восстановленные оксониобаты

Восстановленными оксониобатами в научной литературе называют ниобаты, в которых хотя бы часть атомов ниобия находится в низших степенях окисления, преимущественно +4, например $Ba_2Nb_{15}O_{32}$. Многие из них содержат более двух типов металлов $K_3Al_2Nb_{34}O_{64}$, $Rb_4Al_2Nb_{35}O_{70}$. В состав всех этих соединений входит кластерная группировка $[Nb_6O_{12}]$, состоящая из шести атомов ниобия, объединенных в октаэдр связями Nb—Nb длиной 0,279—0,289 нм, а также посредством мостиковых атомов кислорода (рис. 3.25). Кластеры $[Nb_6O_{12}]$ способны объединяться друг с другом в димеры $[Nb_{12}O_{10}]$, цепи, слои и каркасы. Металлическая проводимость многих из этих соединений объясняется образованием протяженной молекулярной орбитали, в которой принимают участие электроны всех атомов ниобия. Расчеты показали, что наибольшая степень связывания достигается при магическом числе электронов, равном 14 в изолированных октаэдрах $[Nb_6O_{12}]$, 12 — в димерах, 11 — в цепях. Восстановленные оксониобаты получают сплавлением ниобатов(V) с ниобием или его низшими оксидами, например NbO*.

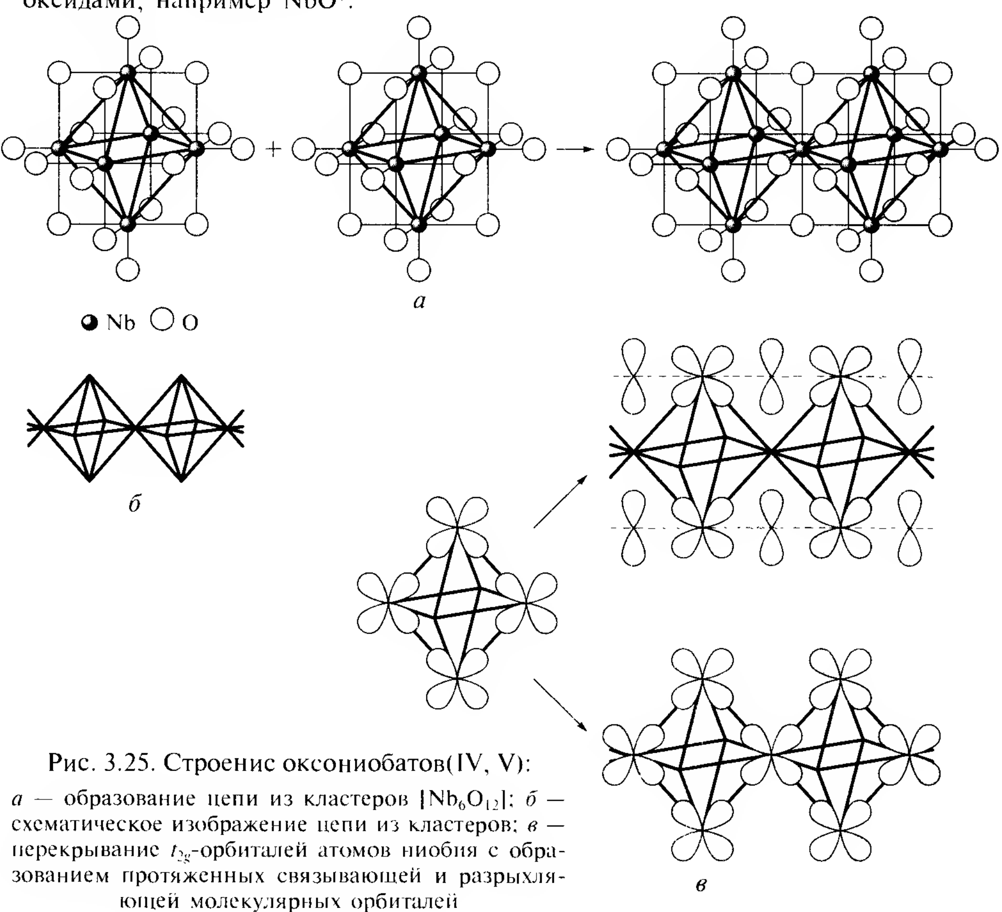


Рис. 3.25. Строение оксониобатов(IV, V):

а — образование цепи из кластеров $[Nb_6O_{12}]$; *б* — схематическое изображение цепи из кластеров; *в* — перекрывание t_{2g}-орбиталей атомов ниобия с образованием протяженных связывающей и разрыхляющей молекулярных орбиталей

---

* *Tortelier J., Emge T.J., Veith G., Greenblatt M.* // J. Solid State Chem. — 2000. — V. 152. — P. 540.

нии оксидных покрытий золь—гель-методом*. Летучесть алкоксидов понижается с удлинением углеродной цепи R, причем термическая устойчивость производных тантала выше, чем ниобия.

Помимо этого класса существуют оксоалкоксиды ряда $MO(OR)_3$, которые синтезируют окислением $M(OR)_4$ кислородом или взаимодействием оксохлорида с алкоголятом щелочного металла:

$$MOCl_3 + 3NaOR = MO(OR)_3 + 3NaCl$$

При хранении эти соединения полимеризуются:

$$8MO(OR)_3 = M_8O_{10}(OR)_{20} + 2R_2O$$

Реакция между пентахлоридами и дикетонами даже в присутствии сильных оснований не позволяет заместить более четырех атомов хлора. Образующийся при этом комплекс, например $M(acac)_2Cl$ ($acac^-$ — анион ацетилацетона), также обладает высокой летучестью.

При электролизе сернокислых растворов соединений ниобия(V) происходит восстановление ниобия до низших степеней окисления. Из образующегося красно-коричневого раствора при добавлении сульфата калия были выделены кристаллы сульфатного комплекса ниобия $[K_4(H_5O_2)][Nb_3O_2(SO_4)_6(H_2O)_3] \cdot 5H_2O$. В комплексном анионе (рис. 3.24, *б*) атомы ниобия связаны друг с другом как непосредственно (Nb—Nb 0,269 нм), так и при помощи двух атомов кислорода, выступающих в роли тридентатных лигандов, и шести мостиковых η^2-сульфатных групп.

Средняя степень окисления ниобия в этом соединении равна +3,67. В настоящее время известно несколько таких солей с разными катионами**. Аналогичное строение имеет и ацетат ниобия $[Nb_3O_2(CH_3COO)_6(thf)_3](CH_3COO)$, полученный из хлорида ниобия(III) и ацетата натрия в тетрагидрофуране (thf).

В отсутствие анионов, способных выступать в роли лигандов, в растворах, полученных действием сильных восстановителей (водород в момент выделения) на подкисленные растворы ниобатов, по-видимому, присутствуют смешанные ионы ниобия(III) и ниобия(IV) общей формулы $[Nb_3O_4(H_2O)_9]^{n+}$. При повышении pH из таких растворов выделяется серо-синий осадок оксогидроксида, со временем обесцвечивающийся вследствие окисления кислородом воздуха. Информация о составе и строении низших оксогидроксидов ниобия отсутствует.

Танталаты(V) в этих условиях не восстанавливаются, что позволяет сделать вывод об ослаблении окислительной способности соединений в высшей степени окисления при движении вниз по группе.

3.7. ПЕРОКСОСОЕДИНЕНИЯ ЭЛЕМЕНТОВ ПЯТОЙ ГРУППЫ

Пероксосоединения ванадия(V). Многообразие форм оксосоединений ванадия(V), устойчивых в водных растворах, обусловливает существование разнообразных пероксованадиевых ионов, важнейшие из которых представлены в табл. 3.6. В целом химия пероксосоединений ванадия изучена гораздо лучше, чем свойства аналогичных соединений титана***.

---

* *Turova N. Ya., Turevckaya E. P., Kessler V. G., Yanovskaya M. I.* // The Chemistry of Metal Alkoxides. — N. Y.: Kluwer Academic Publ., 2002. — P. 398.

** *Bino A.* // J. Amer. Chem. Soc. — 1980. — V. 102. — P. 7990; *Cotton F. A., Diebold M. P., Roth W. J.* // Inorg. Chem. — 1988. — V. 27. — P. 2347.

*** Сведения о пероксосоединениях обобщены в монографии: *Вольнов И. И.* Пероксокомплексы ванадия, ниобия, тантала. — М.: Наука, 1987; см. также обзор: *Butler A., Clague M. J., Meister G. E.* Vanadium Peroxide Complexes // Chem. Rev. — 1994. — V. 94. — P. 625.

Таблица 3.6

Некоторые пероксованадиевые ионы

Ион	Пример	Строение пероксоиона в растворе	Окраска раствора	Интервал pH существования иона
Катион пероксованадия	$(VO_3)_2SO_4$	$[VO(O—O)(H_2O)_3]^+$	Красная	< 2
Дипероксованадат(V)	KH_2VO_6	$[VO(O—O)_2(H_2O)]^-$	Желтая	2—8
Тетрапероксодиванадат(V)	$K_4V_2O_{11}$	$[(O—O)_2(O)V—O—V(O)(O—O)_2]^{4-}$	Желтая	6—9
Тетрапероксованадат(V)	K_3VO_8	$[V(O—O)_4]^{3-}$	Синяя	> 10

При добавлении пероксида водорода к осадку оксида ванадия(V) или к подкисленным растворам ванадатов возникает интенсивно-красное окрашивание, вызванное образованием пероксокатиона $[VO(O—O)(H_2O)_3]^+$, который сокращенно записывают в виде VO_3^+:

$$VO_2^+ + H_2O_2 \rightleftarrows VO_3^+ + H_2O;\ K = 3{,}5 \cdot 10^4\ (25\,°C).$$

В сильнокислой среде при нагревании происходит его восстановление до катиона ванадила:

$$4VO_3^+ + 4H^+ \overset{t}{=} 4VO^{2+} + 3O_2\uparrow + 2H_2O$$

Этот же процесс протекает под действием сильных окислителей: кобальта(III), хлора, персульфата. Реакция с персульфатом катализируется ионами серебра:

$$S_2O_8^{2-} + 2VO_3^+ \xrightarrow{Ag^+} 2SO_4^{2-} + 2VO^{2+} + 2O_2\uparrow$$

Механизм* включает образование ионов серебра(II), окисляющих VO_3^+ до катион-радикала VO_3^{2+}, который легко распадается на катион ванадила и кислород:

$$S_2O_8^{2-} + 2Ag^+ = 2SO_4^{2-} + 2Ag^{2+}$$

$$VO_3^+ + Ag^{2+} = Ag^+ + VO_3^{2+}$$

$$VO_3^{2+} \longrightarrow VO^{2+} + O_2$$

В избытке пероксида водорода в средах, близких к нейтральным, существуют желтые дипероксоанионы $[VO(O—O)_2(H_2O)]^-$, которые находятся в равновесии с монопероксокомплексами (рис. 3.26):

$$[VO(O—O)]^+ + H_2O_2 \rightleftarrows [VO(O—O)_2]^- + 2H^+;\ K = 1{,}3\ (25\,°C).$$

Место воды в дипероксоанионе может занимать другой лиганд, например аммиак (рис. 3.27).

---

* *Thompson R. C.* // Inorg. Chem. — 1983. — V. 22. — P. 584.

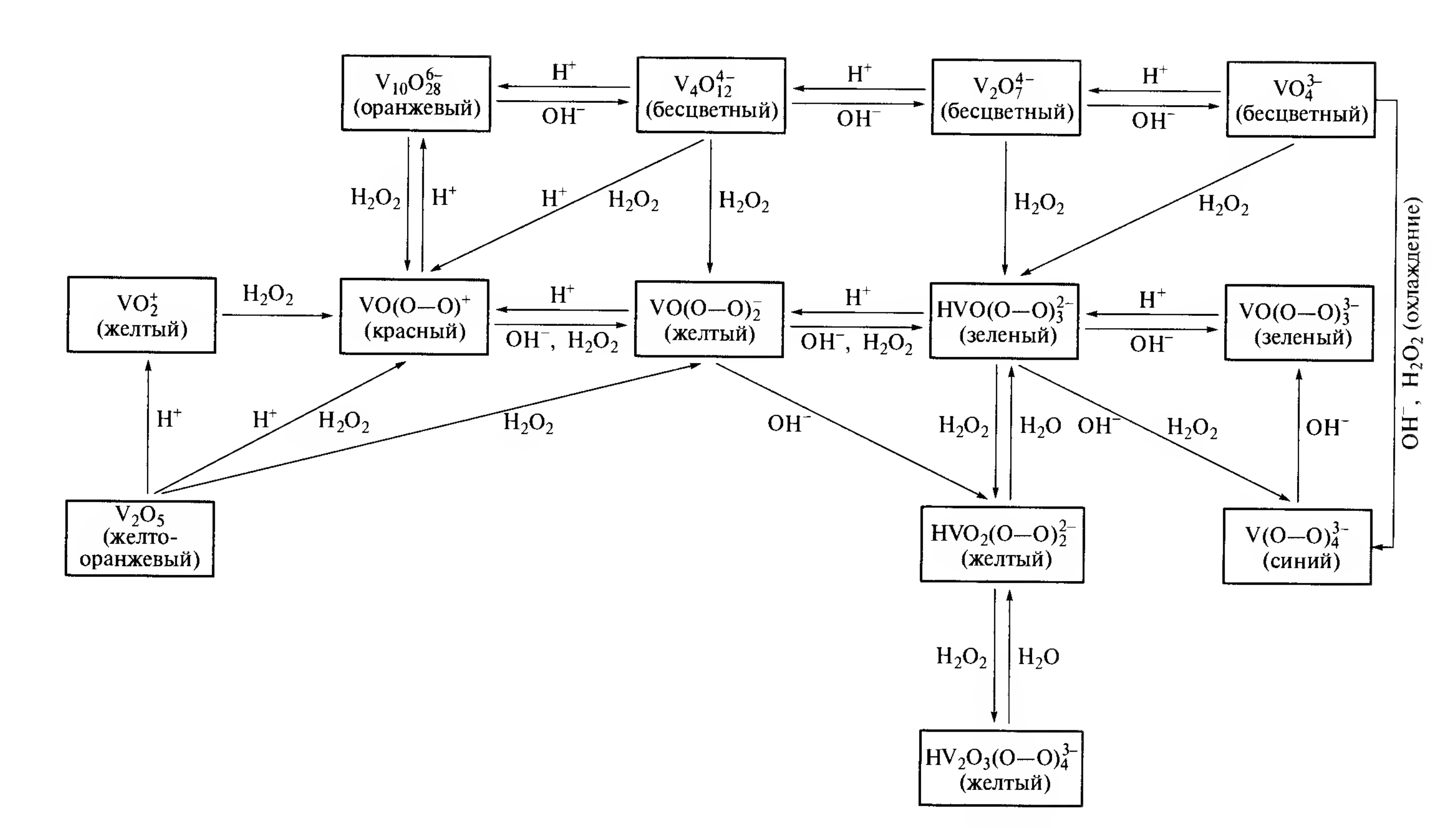


Рис. 3.26. Переходы между оксо- и пероксоформами соединений ванадия(V) в водных растворах

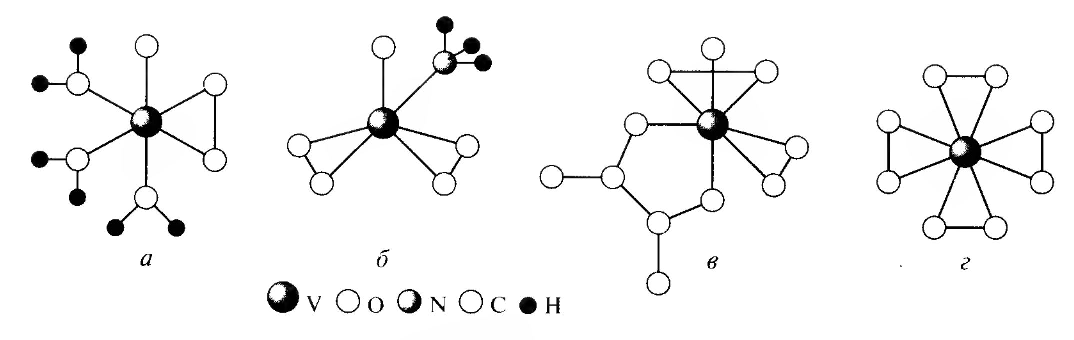


Рис. 3.27. Строение ионов:
а — $[VO(O—O)(H_2O)_3]^+$; *б* — $[VO(O—O)_2(NH_3)]^-$; *в* — $[VO(O—O)_2(C_2O_4)]^{3-}$; *г* — $[V(O—O)_4]^{3-}$

Именно такое строение имеет оксодипероксоамминованадат(V) аммония $NH_4[VO(O—O)_2(NH_3)]$, выделяющийся в виде ярко-желтых кристаллов при растворении оксида ванадия(V) в 30%-м пероксиде водорода в присутствии нитрата аммония. Вещества, имеющие формулу $M^IH_2VO_6$ ($M^I = NH_4$, K, Rb), по-видимому, содержат ионы $[VO(O—O)_2(H_2O)]^-$.

При добавлении щавелевой кислоты к раствору, полученному растворением оксида ванадия(V) и гидроксида калия в 3%-м пероксиде водорода, возникает оранжевое окрашивание, вызванное соединением $K_3[VO(O—O)_2(C_2O_4)] \cdot 3H_2O$. Его кристаллы могут быть выделены из раствора высаливанием спиртом. В анионе этого комплекса атом ванадия имеет координационное число семь. Пероксопроизводные пированадатов, например $K_4V_2O_{11}$, имеющий строение $K_4[(O—O)_2(O)V—O—V(O)(O—O)_2]$, получают взаимодействием пированадатов, метаванадатов или оксида ванадия(V) с пероксидом водорода в щелочном растворе:

$$2KVO_3 + 2KOH + 4H_2O_2 = K_4V_2O_{11} + 5H_2O$$

Изучены разнообразные пероксофторованадаты, например $(NH_4)_3[V(O—O)_2F_4]$, образующийся в слабокислой среде при действии на оксид ванадия(V) плавиковой кислотой в присутствии 30%-го раствора пероксида водорода.

В щелочной среде по мере добавления к метаванадату натрия концентрированного раствора пероксида водорода окраска раствора последовательно становится желтой, зеленой, и, наконец, темно-синей, что обусловлено образованием пероксоанионов $[VO_2(O—O)_2]^{3-}$, $[VO(O—O)_3]^{3-}$ и $[V(O—O)_4]^{3-}$ соответственно (см. рис. 3.26). В твердом виде выделены лишь тетрапероксованадаты, например K_3VO_8, который получают добавлением концентрированного раствора ортованадата к 30%-му пероксиду водорода:

$$K_3VO_4 + 4H_2O_2 = K_3VO_8 + 4H_2O$$

При нагревании это соединение разлагается со взрывом.

Таким образом, в сильнощелочной среде при высокой концентрации H_2O_2 существует сине-фиолетовый комплекс $[V(O—O)_4]^{3-}$, который при понижении pH последовательно переходит в ионы $[VO(O—O)_3]^{3-}$, $[HVO(O—O)_3]^{2-}$, $[VO_2(O—O)_2]^{3-}$ и $[HVO_2(O—O)_2]^{2-}$. Последние при повышении концентрации ванадия димеризуются. В средах, близких к нейтральным, существуют желто-оранжевые комплексы $[VO(O—O)_2]^-$, а в кислой среде — красный комплекс $[VO(O—O)]^+$.

Пероксосоединения ниобия(V) и тантала(V). Сведений о пероксосоединениях ниобия и тантала значительно меньше. Известно, что при действии на твердые ниобаты и танталаты растворов пероксида водорода образуются бесцветные пероксосоли, например $KNbO_4$. При подкислении они превращаются в желтый порошок пероксида неизвестного состава, который условно записывают в виде $Nb_2O_7 \cdot xH_2O$:

$$2KNbO_4 + H_2SO_4 + (x-1)H_2O = Nb_2O_7 \cdot xH_2O\downarrow + K_2SO_4$$

По-видимому, он содержит мостиковые группы —OH— и —O—O—. В кислых средах существуют бесцветные пероксокатионы состава $[NbO_2(H_2O)]^+$ и $[TaO_2(H_2O)]^+$. При pH > 8 и избытке пероксида водорода из водных растворов кристаллизуются тетрапероксосоединения:

$$MCl_5 + 4H_2O_2 + 8NH_3 \cdot H_2O = (NH_4)_3[MO_8] + 5NH_4Cl + 8H_2O \ (M = Nb, Ta)$$

Из аммонийных производных обменными реакциями выделены аналогичные соли щелочных металлов; например, $Li_3[NbO_8] \cdot 7H_2O$, $K_3[TaO_8]$, $Cs_3[NbO_8]$. В них атомы ниобия (тантала) имеют координационное число восемь. При осторожном нагревании тетрапероксиды превращаются в пероксиды другого типа, например $Li_3NbO_5 \cdot 7H_2O$. Пероксониобаты и пероксотанталаты при нагревании до 80 °С разлагаются со взрывом.

При действии на растворы пероксометаллатов серной кислоты выделяются гели пероксокислот $HNbO_4$ и $HTaO_4$, не растворимые в воде. При нагревании до 300 °С они теряют пероксидный кислород. В сернокислых растворах в присутствии H_2O_2 при пониженном содержании серной кислоты преобладают монопероксокомплексы, при средней концентрации H_2SO_4 — дипероксокомплексы, а в концентрированной серной кислоте — димеры с двумя терминальными (концевыми) и одной мостиковой пероксогруппами.

3.8. ГАЛОГЕНИДЫ ЭЛЕМЕНТОВ ПЯТОЙ ГРУППЫ

Пентагалогениды. Из высших галогенидов ванадия известен лишь фторид VF_5 — бесцветные легколетучие кристаллы, образующиеся при действии фтора и ClF_3 на нагретые ванадий или его низшие галогениды (табл. 3.7).

В пара́х присутствуют мономерные молекулы VF_5 в форме тригональных бипирамид. Конденсированный пентафторид состоит из октаэдров $[VF_6]$, объединенных общими вершинами в бесконечные цепи. При обычной температуре вещество медленно плавится в светло-желтую жидкость, заметно проводящую электрический ток. Это связано с частичной самоионизацией:

$$2VF_5 \rightleftarrows VF_4^+ + VF_6^-$$

Пентафторид ванадия сильно гигроскопичен, во влажном воздухе образует оксофториды, а при действии щелочи — ванадаты:

$$VF_5 + 6OH^- = VO_3^- + 5F^- + 3H_2O; \ \Delta H^\circ = -590 \text{ кДж/моль}.$$

Это один из самых сильных окислителей и хороший фторирующий агент: он окисляет многие органические соединения до CF_4, даже при комнатной температуре медленно разъедает стекло.

Таблица 3.7

Некоторые галогениды ванадия

Соединение	Окраска	Температура, °С		Магнитный момент, м. Б.	Структура
		плавления	кипения		
VF_5	Белая	20	48	0	Тригональная бипирамида в паре и бесконечные цепи из октаэдров $[VF_6]$, соединенных вершинами, в конденсированных фазах
VF_4	Светло-зеленая	>150*	—	1,68	Бесконечные цепи из октаэдров $[VF_6]$, соединенных вершинами в слои
VCl_4	Кирпично-красная	–26	148	1,61	Молекулярная (тетраэдр)
VBr_4	Пурпурная	–23**	—	Нет свед.	»
VF_3	Зеленая	1 406	1 973	2,55	Октаэдры $[VF_6]$, соединенные вершинами в каркас
VCl_3	Фиолетово-красная	500**	—	2,89	Слоистая типа FeF_3
VI_3	Черно-коричневая	280**	—	Нет свед.	Слоистая типа BiI_3
VCl_2	Светло-зеленая	910*	—	2,92	Слоистая типа CdI_2
VI_2	Фиолетово-красная	750**	—	3,00	»

* Возгоняется.
** С разложением.

С фторидами щелочных металлов фторид ванадия(V) образует гексафторованадаты(V) (например KVF_6) — соли гексафторованадиевой кислоты, неустойчивой в водных растворах. В отличие от гексафторотитанатов они разлагаются при нагревании, а в воде гидролизуются до оксо- или гидроксофторидных комплексов.

Для ниобия и тантала известны все пентагалогениды, их также получают преимущественно взаимодействием простых веществ. Фторидные производные отличаются по свойствам от других галогенидов ниобия и тантала из-за меньшего размера и отсутствия *d*-орбиталей у атомов фтора.

Пентафториды с хорошим выходом получают при фторировании металлов с помощью ClF_3 и BrF_3. Пентахлорид $NbCl_5$ количественно переводят в NbF_5, действуя безводной HF. Пентафториды ниобия и тантала образуют твердые растворы. Кристаллические соли образованы группами из четырех октаэдров $[MF_6]$, сочлененных друг с другом двумя вершинами. Эти вещества сильно гигроскопичные, расплываются на воздухе, пара́ми воды разлагаются с выделением HF и оксофторидов.

Удобным методом синтеза хлоридов служит галогенирование высших оксидов парами хлористого тионила, четыреххлористого углерода или хлористого водорода:

$$Nb_2O_5 + 5SOCl_2 \xrightarrow{150\,^{\circ}C} 2NbCl_5 + 5SO_2$$

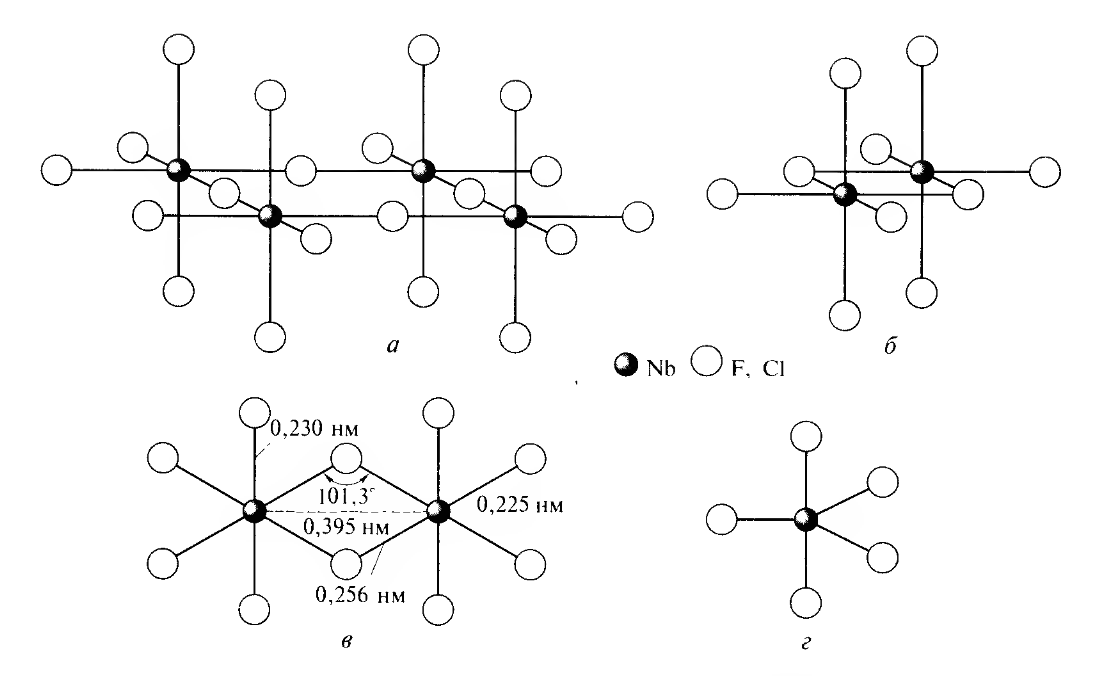


Рис. 3.28. Пентагалогениды ниобия: строение кристаллов NbF_5 (*а*) и $NbCl_5$ (*б*); длины связей и валентные углы в димере Nb_2Cl_{10} (*в*); мономерная молекула $NbCl_5$ в паре (*г*)

В этих веществах атомы металла также находятся в центрах октаэдров, которые связаны либо попарно (хлориды и бромиды), либо по четыре (фториды) через галогенидные мостики (рис. 3.28, *а*, *б*). В нагретом паре димеры и тетрамеры распадаются до мономеров с тригонально-бипирамидальной геометрией (рис. 3.28, *г*). При переходе от фторидов к хлоридам, бромидам и иодидам окраска веществ усиливается, что объясняется смещением полосы переноса заряда в низкочастотную область спектра. Так, фторид ниобия(V) бесцветный, хлорид — желтый, бромид — оранжевый, а иодид — коричневый.

Все пентагалогениды легко и необратимо гидролизуются водой:

$$2NbBr_5 + (n + 5)H_2O = Nb_2O_5 \cdot nH_2O\downarrow + 10HBr$$

Для пентагалогенидов характерна льюисова кислотность, которая усиливается в ряду V—Nb—Ta и при увеличении электроотрицательности атома галогена. Таким образом, самой сильной кислотой Льюиса среди пентагалогенидов является фторид тантала TaF_5. Его раствор во фтористом водороде, представляющий собой одну из самых сильных суперкислот, проявляет каталитические свойства в реакциях изомеризации циклоалканов и полимеризации ацетиленовых углеводородов. Благодаря наличию вакантных *d*-орбиталей пентагалогениды действуют как кислоты Льюиса, образуя комплексы с анионными и нейтральными лигандами:

$$NbF_5 + 2F^- = [NbF_7]^{2-}$$

$$TaCl_5 + \text{bipy} \xrightarrow{\text{Бензол}} [TaCl_5(\text{bipy})]$$

Наиболее устойчивы комплексы ниобия и тантала, например $K_2[NbF_7]$, для которых характерны высокие координационные числа.

Фторониобиевые и фторотанталовые кислоты состава $H[M_2F_{11}] \cdot 4H_2O$ и $H[MF_6] \cdot H_2O$ (M = Nb, Ta) могут быть выделены при испарении растворов высших оксидов металлов в плавиковой кислоте.

В водных растворах галогенидные комплексы подвержены гидролизу до оксогалогенидов, степень которого убывает по мере усиления оснóвных свойств соединений металлов пятой группы, т.е. при переходе от ванадия к танталу. Так, фторованадаты и фторониобаты уже в водном растворе плавиковой кислоты превращаются в оксоанионы $[VOF_4]^-$, $[NbOF_5]^{2-}$ или гидроксоанионы $[VF_4(OH)_2]^-$, а гидролиз фторотанталатов становится заметным лишь в горячих водных растворах. Именно это и лежит в основе классического метода разделения соединений ниобия и тантала.

Пентахлорид ниобия $NbCl_5$ представляет собой желтые игольчатые кристаллы (температура плавления 205 °С, температура кипения 248 °С), разлагающиеся водой и спиртом, но хорошо растворимые в хлороформе, четыреххлористом углероде. Его получают хлорированием оксида ниобия(V) при температуре выше 600 °С:

$$Nb_2O_5 + 5C + 5Cl_2 = 2NbCl_5 + 5CO$$

При более низкой температуре реакция заканчивается на стадии оксохлорида $NbOCl_3$ (температура сублимации 335 °С), кристаллизующегося из пара в виде рыхлой белой массы, напоминающей вату, или в форме белых с шелковистым блеском игольчатых кристаллов. Это вещество чрезвычайно гигроскопично, при сильном нагревании разлагается на смесь высших оксида и хлорида:

$$5NbOCl_3 \overset{t}{=} Nb_2O_5 + 3NbCl_5$$

Тетрагалогениды. Из тетрагалогенидов ванадия известны все кроме иодида. Тетрафторид VF_4 в виде желто-коричневого порошка получают фторированием тетрахлорида безводным HF. Тетрафторид VF_4 сильно гигроскопичен, в воде образует синий раствор:

$$VF_4 + H_2O \rightleftarrows VO^{2+} + 4F^- + 2H^+;\ \Delta H^\circ = -115 \text{ кДж/моль}.$$

Вещество термически нестабильно и при температуре 100—120 °С в вакууме диспропорционирует*:

$$2VF_4 = VF_5 + VF_3$$

В результате выпаривания раствора диоксида ванадия в плавиковой кислоте выделены темно-синие сильно гигроскопичные кристаллы гексафторованадиевой(IV) кислоты $H_2[VF_6] \cdot 7H_2O$. В жидком SeF_4 фторидами KF и CsF осаждаются кристаллы гексафторованадатов(IV) $K_2[VF_6]$ и $Cs_2[VF_6]$.

Хлорид VCl_4 представляет собой вязкую красно-коричневую жидкость, при кипячении выделяющую хлор и постепенно превращающуюся в трихлорид. Он медленно разлагается уже при комнатной температуре. В газовой фазе при температуре 200 °С мономерен, молекула имеет форму правильного тетраэдра (V—Cl 0,203 нм). Тетрахлорид ванадия получают хлорированием ванадия, VCl_3

* Аналогично ведет себя при нагревании тетрафторид ниобия NbF_4.

или взаимодействием ванадиевого ангидрида с хлористым тионилом, хлоридами серы, пара́ми четыреххлористого углерода:

$$V_2O_5 + 5CCl_4 \overset{t}{=} 2VCl_4 + 5COCl_2 + Cl_2$$

При попадании в воду вещество мгновенно гидролизуется, образуя синий раствор хлорида ванадила:

$$VCl_4 + H_2O = VOCl_2 + 2HCl$$

Тетрахлорид ванадия растворим во многих органических растворителях; водородом и серой восстанавливается до VCl_3, алюминием — до металла, с натрием взрывает.

Бромид ванадия(IV) обладает похожими свойствами, однако он устойчив только ниже температуры –23 °C. В отличие от тетрафторида галогениды VCl_4 и VBr_4 при нагревании распадаются с выделением свободных галогенов и тригалогенидов VX_3, поэтому при синтезе приемник необходимо сильно охлаждать.

Тригалогениды. Соединения ванадия(III) с галогенами представляют собой вещества со слоистой структурой. Все тригалогениды за исключением фторида могут быть получены галогенированием ванадия при температурах, когда высшие галогениды термически неустойчивы.

Трихлорид ванадия образуется в виде гигроскопичных тонких фиолетовых чешуек при термическом разложении тетрахлорида (170 °C), нагревании ванадиевого ангидрида с хлоридами серы, взаимодействии ванадия с жидким хлором, кипячении оксохлорида $VOCl_3$ с порошком серы, термическом разложении VOCl. Он хорошо растворим в воде и этиловом спирте, из водного раствора кристаллизуется в виде зеленого гексагидрата $VCl_3 \cdot 6H_2O$, представляющего собой хлороаквакомплекс $[VCl_2(H_2O)_4]Cl \cdot 2H_2O$. При нагревании на воздухе гидрат превращается в смесь оксохлорида VOCl и оксида ванадия(V):

$$3VCl_3 \cdot 6H_2O + O_2 \overset{t}{=} VOCl + V_2O_5 + 8HCl + 14H_2O$$

Безводный хлорид начинает разлагаться при 600 °C:

$$2VCl_3 \overset{t}{=} 2VCl_2 + Cl_2$$

Он сильно гигроскопичен, пара́ми воды полностью разлагается на V_2O_3 и HCl.

В водных подкисленных растворах галогенидов щелочных металлов образуются комплексные соли, например $Cs_2VCl_5 \cdot 4H_2O$, $Cs_3VCl_6 \cdot 4H_2O$*. Они не являются пентахлоро- или гексахлорованадатами, а представляют собой комплексные соли, содержащие *транс*-дигалотетрааквaванадат(III)-ионы, которые присутствуют и в гексагидратах. Безводные гексахлорованадаты(III), например $K_3[VCl_6]$, получают сплавлением трихлорида ванадия с хлоридами щелочных металлов.

Трифторид ванадия кристаллизуется из водных растворов в виде темно-зеленого тригидрата $VF_3 \cdot 3H_2O$, имеющего молекулярное строение** (рис. 3.29). Его получают

---

* *McCarthy P. J., Lauffenburger J. C., Schreiner M. M., Rohrer D. C.* // Inorg. Chem. — 1981. — V. 20. — P. 1571.

** *Mootz D., Schwarz U.* // Acta Cryst. C. — 1991. — V. 47. — P. 1534.

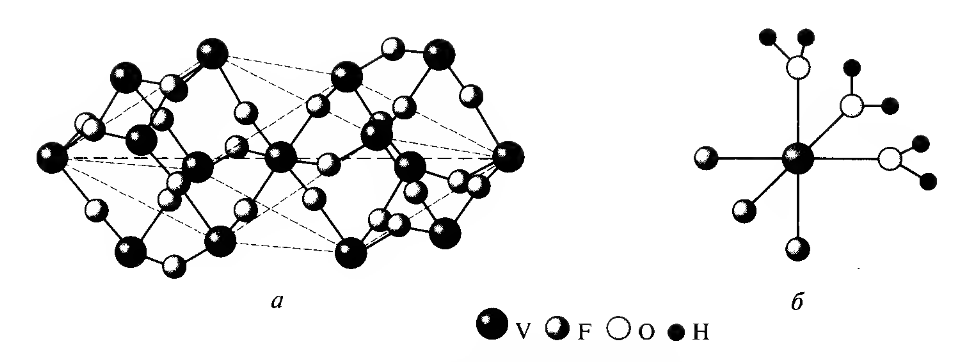


Рис. 3.29. Строение фторидов ванадия:
а — VF_3; *б* — $VF_3(H_2O)_3$

растворением оксида ванадия(III) в плавиковой кислоте. При нагревании без доступа воздуха он гидролизуется, превращаясь в оксофторид VOF. Безводный фторид ванадия(III) получают термическим разложением гексафторованадата(III) аммония или взаимодействием ванадиевого ангидрида с избытком твердого фторида аммония (см. рис. 3.29):

$$3V_2O_5 + 18NH_4F \overset{t}{=} 6VF_3 + 14NH_3 + 2N_2 + 15H_2O$$

Фторованадаты(III), например $K_3[VF_6]$, могут быть выделены также из водных растворов. Многие из них устойчивы примерно до 1 000 °С.

Трибромид и трииодид ванадия менее устойчивы по сравнению с фторидом и хлоридом. Черно-зеленые кристаллы VBr_3 начинают диспропорционировать при температуре 320 °С. Из водного раствора, имеющего зеленую окраску, кристаллизуется $VBr_3 \cdot 6H_2O$. С жидким и газообразным аммиаком бромид образует светло-коричневый аммиакат $[V(NH_3)_6]Br_3$. Черно-коричневый трииодид VI_3 можно также синтезировать реакцией V_2O_5 или V_2O_3 с расплавом AlI_3 в вакууме при температуре 230 °С или взаимодействием карбонила $V(CO)_6$ с разбавленным толуольным раствором иода. Подобно бромиду иодид сильно гигроскопичен, легко растворяется в воде, из раствора выделяется в виде гидрата $VI_3 \cdot 6H_2O$. Вещество окисляется кислородом воздуха при 125 °С с отщеплением иода; с хлором реагирует уже при комнатной температуре.

Дигалогениды. В дигалогенидах ванадия степень ионности связи значительно выше, чем в остальных галогенидах, о чем свидетельствуют их высокие температуры плавления и низкая летучесть (возрастает от фторида к иодиду). Так, дифторид VF_2 еще при 1 000 °С имеет низкое давление пара, тогда как трифторид возгоняется при 800 °С, а давление пара пентафторида достигает атмосферного при 48 °С. Галогениды ванадия(II) представляют собой кристаллические вещества, растворимые в воде с образованием фиолетовых растворов. Они являются сильными восстановителями, на воздухе превращаются в оксо- или гидроксосоединения ванадия(III). Общим методом получения дигалогенидов служит восстановление тригалогенидов водородом:

$$VBr_3 + {}^1\!/_2H_2 \xrightarrow{500\,^\circ C} VBr_2 + HBr$$

Дииодид и дибромид также могут быть получены из простых веществ и термическим разложением соответствующих тригалогенидов, а дихлорид — взаимодействием ванадия с хлороводородом при температуре 1 000 °С. Все ди-

Галогенидные кластеры ниобия и тантала

Тетрагалогениды и низшие галогениды ниобия и тантала в отличие от аналогичных соединений ванадия содержат связи металл—металл, т.е. представляют собой кластеры. В тетрагалогенидах, построенных бесконечными одномерными цепями из сочлененных ребрами октаэдров $[NbCl_6]$, атомы металла внутри цепей попарно сдвинуты из центров октаэдров друг к другу с образованием димерных группировок $[Nb_2Cl_8]$ с d_σ—d_σ-связями Nb—Nb, на образование которых указывает диамагнетизм соединения. Октаэдры $[NbCl_6]$ дополнительно связаны друг с другом галогенидными мостиками (рис. 3.30, *а*).

Тетрагалогениды получают восстановлением высших галогенидов водородом или ниобием (танталом):

$$2NbCl_5 + H_2 \overset{t}{=} 2NbCl_4 + 2HCl$$

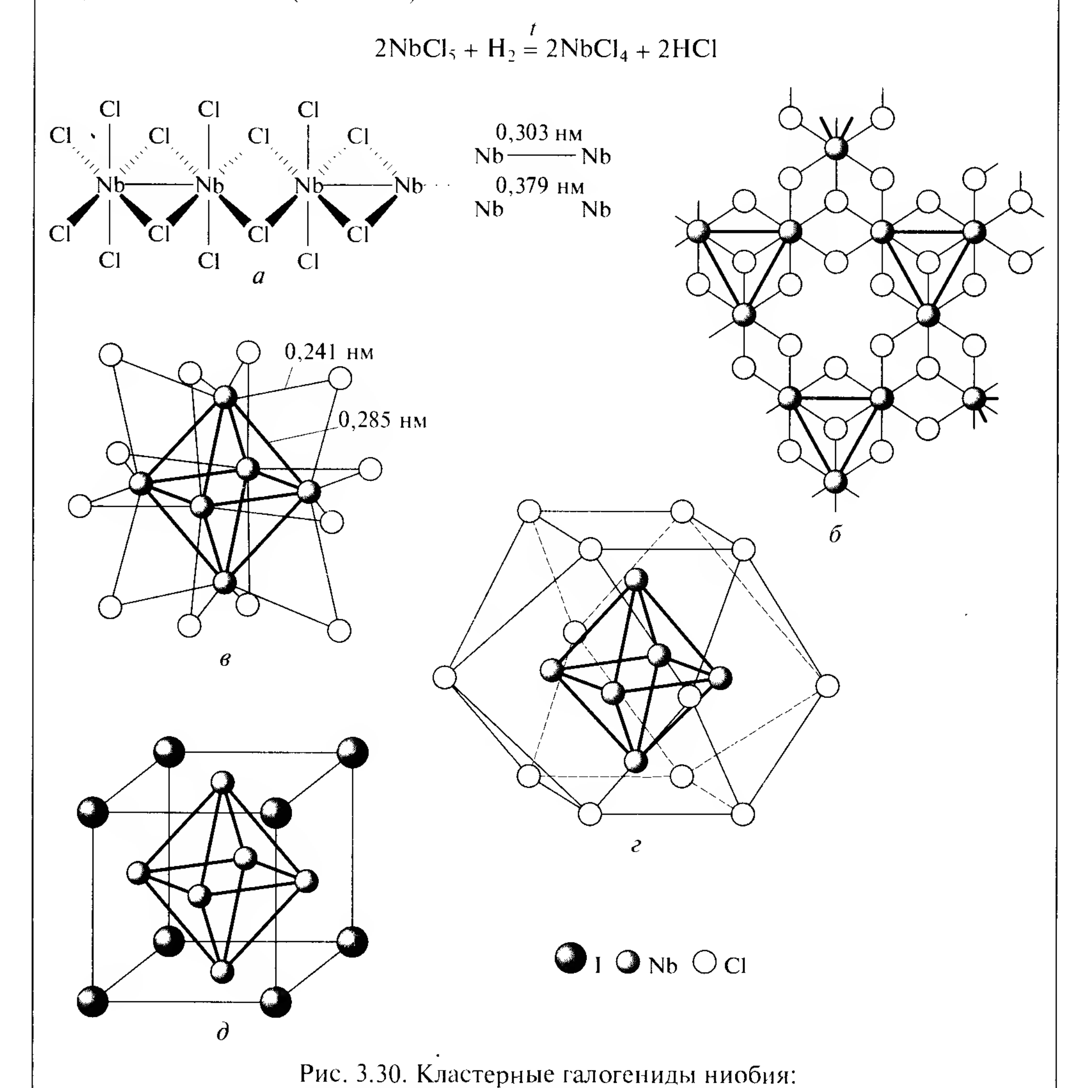


Рис. 3.30. Кластерные галогениды ниобия:

а — октаэдры $[NbCl_6]$ в тетрагалогениде $NbCl_4$; *б* — Nb_3Cl_8; *в*, *г* — $[Nb_6Cl_{12}]^{n+}$; *д* — Nb_6I_{11}

Тетрагалогениды представляют собой сильно гигроскопичные порошки, разлагающиеся водой с образованием неустойчивых синих растворов, предположительно содержащих ионы $[M_3O_4(H_2O)_n]^{4+}$. При нагревании тетрахлориды диспропорционируют:

$$2MCl_4 \overset{t}{=} MCl_3 + MCl_5\uparrow$$

Состав низших галогенидов ниобия и тантала, образующихся при восстановлении пентагалогенидов натрием или алюминием, не соответствует простейшим представлениям о валентности. В структуре веществ, условно называемых тригалогенидами, атомы галогена образуют плотнейшую гексагональную упаковку, в которой половина октаэдрических пустот заполнена атомами металла. Это соответствует составу M_3X_8, где M = Nb, Ta; X — галоген. Атомы M соединены друг с другом в треугольники связями металл—металл (рис. 3.30, *б*). При более полном восстановлении образуются вещества, содержащие кластеры $[M_6X_{12}]^{n+}$, в которых атомы металла прочно связаны друг с другом в октаэдры, а над каждым ребром октаэдра находится мостиковый μ_2-атом галогена (рис. 3.30, *в*, *г*). Отдельные октаэдры связаны друг с другом общими атомами галогена. В зависимости от числа таких связок образуются галогениды разного состава; например, M_6X_{15} или $[M_6X_{12}]X_3$ (соответствует $MX_{2,5}$), M_6X_{14} или $[M_6X_{12}]X_2$ (соответствует $MX_{2,33}$). В иодиде ниобия Nb_6I_{11} (соответствует $NbI_{1,83}$) октаэдр из атомов ниобия находится в центре куба, образованного атомами иода (рис. 3.30, *д*).

Многие из этих веществ не только не разрушаются водой, но и хорошо в ней растворимы. При этом содержащиеся в них кластерные ионы переходят в раствор без изменений. Так, хлорид Ta_6Cl_{14} кристаллизуется в виде гидрата $Ta_6Cl_{14} \cdot 8H_2O$. Из его водного раствора ионами серебра удается осадить лишь атомы хлора, не входящие в кластер. При окислении этого соединения иодом образуется желтый $[Ta_6Cl_{12}]Cl_3$, а при действии более сильных окислителей (хлора, пероксида водорода) — красно-коричневый раствор, содержащий ионы $[Ta_6Cl_{12}]^{4+}$. Эти соединения в свою очередь могут быть восстановлены в подкисленном водном растворе ванадием(II) или хромом(II) без изменения состава кластера:

$$\underset{\text{(зеленый)}}{[Nb_6Cl_{12}]^{2+}} \xrightarrow{0,83\ \text{В}} \underset{\text{(желтый)}}{[Nb_6Cl_{12}]^{3+}} \xrightarrow{1,12\ \text{В}} \underset{\text{(красно-коричневый)}}{[Nb_6Cl_{12}]^{4+}}$$

$$\underset{\text{(зеленый)}}{[Ta_6Cl_{12}]^{2+}} \xrightarrow{0,49\ \text{В}} \underset{\text{(желтый)}}{[Ta_6Cl_{12}]^{3+}} \xrightarrow{0,83\ \text{В}} \underset{\text{(красно-коричневый)}}{[Ta_6Cl_{12}]^{4+}}$$

Оксохлориды ванадия

Все элементы пятой группы образуют оксогалогениды, которые можно рассматривать как продукт замещения части атомов кислорода в оксиде на атомы галогена. Наиболее известны оксохлориды ванадия (табл. 3.8).

Оксохлорид ванадия(III) VOCl химически инертен: он не растворяется в воде, не взаимодействует с растворами кислот и щелочей, разлагаясь лишь при обработке горячими концентрированными растворами кислот-окислителей. При-

Таблица 3.8

Оксохлориды ванадия

Степень окисления ванадия	Соединение	Окраска	Температура плавления, °C	Метод получения
+3	$VOCl$	Коричневая	600*	$V_2O_3 + VCl_3 = 3VOCl$
+4	$VOCl_2$	Зеленая	300*	$2VOCl_3 + Zn = 2VOCl_2 + ZnCl_2$ $V_2O_5 + 3VCl_3 + VOCl_3 = 6VOCl_2$ $VOCl + VOCl_3 = 2VOCl_2$
+5	$VOCl_3$	Желтая	–77**	$V_2O_5 + 3SOCl_2 = 2VOCl_3 + 3SO_2$ $2V_2O_3 + 6Cl_2 = 4VOCl_3 + O_2$ $2VCl_3 + O_2 = 2VOCl_3$
+5	VO_2Cl	Оранжево-красная	150*	$VOCl_3 + Cl_2O = VO_2Cl + 2Cl_2$ $2VOCl_3 + 2O_3 = 2VO_2Cl + 2O_2 + 2Cl_2$

* С разложением.

** Температура кипения $VOCl_3$ 127 °C.

чина заключается в высокой энергии кристаллической решетки. При температуре выше 600 °C это вещество диспропорционирует на оксид V_2O_3 и хлорид VCl_3.

Оксохлорид ванадия(IV), или хлористый ванадил, при растворении в воде дает ярко-синие растворы, из которых может быть выделен гидрат. Из растворов в донорных растворителях, таких как пиридин, вещество кристаллизуется в виде сольватов. При температуре около 300 °C безводный $VOCl_2$ диспропорционирует на $VOCl_3$ и $VOCl$.

Высший оксохлорид ванадия $VOCl_3$ представляет собой желтую прозрачную жидкость с резким запахом. Он устойчив лишь в сухой атмосфере, а в присутствии водяного пара гидролизуется:

$$2VOCl_3 + (3 + x)H_2O = V_2O_5 \cdot xH_2O + 6HCl$$

В зависимости от концентрации раствора образуются различные изополиванадаты, соли оксованадия(V). Все эти вещества по мере самоподкисления раствора постепенно окисляют хлорид-ионы, восстанавливаясь до солей ванадила.

Таким образом, с увеличением степени окисления склонность оксохлоридов к гидролизу возрастает. Взаимодействием оксохлорида ванадия со спиртами получены алкоксиды $VO(OR)_3$ — летучие жидкости или легко возгоняющиеся кристаллы, состоящие из димерных молекул. В избытке воды они гидролизуются с образованием красного геля состава $V_2O_5 \cdot 18H_2O$.

С хлоридами щелочных металлов оксохлорид ванадия(V) образует оксохлорованадаты(V), которые при нагревании восстанавливаются:

$$2K_2[VOCl_5] = 2K_2[VOCl_4] + Cl_2$$

Получают $VOCl_3$ действием хлороводорода на оксид ванадия(V). Реакцию проводят в присутствии фосфорного ангидрида, необходимого для связывания

образующейся воды. При взаимодействии оксохлорида ванадия(V) с озоном были получены оранжевые кристаллы хлорида диоксованадия(V) VO_2Cl. Они разлагаются водой.

Для ниобия и тантала также выделены и изучены многочисленные оксохлориды:

$$M + 2MCl_5 + M_2O_5 = 5MOCl_2 \ (M = Nb, Ta)$$

$$M_2O_5 + 6HCl = 2MOCl_3 + 3H_2O \ (M = Nb, Ta)$$

$$2NbOCl_3 \overset{t}{=} NbO_2Cl + NbCl_5\uparrow$$

$$MOCl_3 + 4M_2O_5 = 3M_3O_7Cl \ (M = Nb, Ta)$$

$$4NbOCl_3 + 5H_2O = Nb_4O_9Cl_2 + 10HCl$$

галогениды при кристаллизации из водных растворов образуют кристаллогидраты: $VF_2 \cdot 4H_2O$, $VCl_2 \cdot 4H_2O$, $VBr_2 \cdot 6H_2O$, $VI_2 \cdot 6H_2O$. В безводных условиях синтезированы и комплексные галогениды ванадия(II), например $CsVCl_3$, KVF_3*.

Из-за летучести и термической нестабильности при высоких температурах дииодид используют для получения чистого ванадия (процесс ван Аркеля—де Бура). При температуре около 750 °С в вакууме VI_2 термически диссоциирует на простые вещества; выше 1 000 °С осаждается на стенках в виде металлического зеркала. Глубокую очистку осуществляют путем синтеза VI_2 из простых веществ при температуре 800—900 °С внутри специального нагреваемого снаружи металлического контейнера, возгонки дииодида из сферы реакции и его разложения на раскаленной металлической нити при 1 400 °С.

3.9. СУЛЬФИДЫ И ТИОСОЛИ ЭЛЕМЕНТОВ ПЯТОЙ ГРУППЫ

При пропускании сероводорода через подкисленные растворы ванадатов(V) осадки сульфидов не образуются, а происходит постепенное восстановление ванадия до соединений ванадила:

$$2Na_3VO_4 + H_2S + 5H_2SO_4 = 2VOSO_4 + S + 6H_2O + 3Na_2SO_4$$

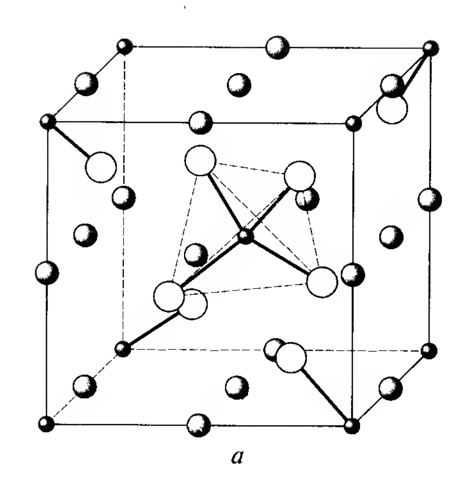
Реакция протекает медленно на холоду и ускоряется при нагревании. Сульфид аммония в слабокислой среде осаждает бурый сульфид V_2S_5, который медленно растворяется в избытке реактива.

В щелочной среде раствор окрашивается в фиолетово-красный цвет, вызванный образованием тиованадата(V):

$$4Na_2S + Na_3VO_4 + 4H_2O = Na_3VS_4 + 8NaOH$$

Тиованадат-ион представляет собой правильный тетраэдр с длиной связи V—S, равной 0,216 нм, что свидетельствует о наличии сильного π-связывания

* *Williamson R. F., Boo W. O. J.* // Inorg. Chem. — 1977. — V. 16. — P. 646.



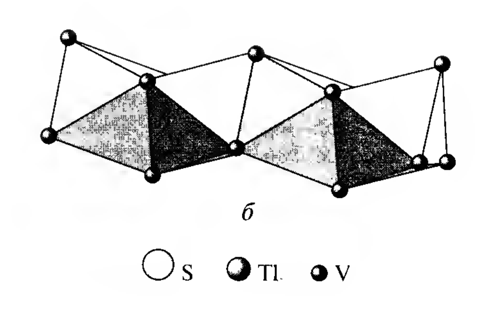


Рис. 3.31. Строение тиованадатов:
а — Tl_3VS_4; *б* — цепи из октаэдров $[VS_6]$ в $BaVS_3$

(рис. 3.31, *а*). Тиованадаты щелочных металлов* M_3VS_4 могут быть получены сплавлением простых веществ в запаянной ампуле. Они служат исходными веществами для синтеза многих содержащих серу соединений ванадия, в том числе моделирующих координационное окружение атома ванадия в ванадиевой нитрогеназе, построенной аналогично хорошо известному молибденсодержащему белку и также участвующей в связывании азота воздуха.

При подкислении тиованадаты разрушаются, и из раствора выпадает бурый осадок сульфида V_2S_5:

$$2(NH_4)_3VS_4 + 6HCl = V_2S_5\downarrow + 6NH_4Cl + 3H_2S\uparrow$$

Сульфид V_2S_5 разлагается кислотами-окислителями, щелочами, карбонатами; растворим в растворах сульфидов:

$$V_2S_5 + 6Na_2CO_3 + 4H_2O = Na_3VS_4 + Na_3VO_4 + 6NaHCO_3 + H_2S$$

$$V_2S_5 + 3(NH_4)_2S = 2(NH_4)_3VS_4$$

Препаративный метод получения высшего сульфида ванадия заключается в термическом разложении тиованадата аммония, который образуется при насыщении сероводородом раствора ванадата и гидросульфида аммония:

$$2Na_3VO_4 + 8NH_4HS + 6H_2S = 2(NH_4)_3VS_4 + 6NaHS + 2NH_3 + 8H_2O$$

$$2(NH_4)_3VS_4 \xrightarrow{120\,^\circ C} V_2S_5 + 6NH_3\uparrow + 3H_2S\uparrow$$

При нагревании сульфида ванадия(V) до 300 °C он превращается в сульфид V_2S_3, устойчивый к действию концентрированной соляной кислоты. Строение этих соединений до сих пор неизвестно.

Помимо ортотиованадатов синтезированы политиованадаты. Из раствора $(NH_4)_3VS_4$ действием H_2S выделена соль $(NH_4)_4V_2S_9$.

---

* *Harrison A. T., Haworth O. W.* // J. Chem. Soc. Dalton Trans. — 1986. — P. 1405; *Liu Q.* // Inorg. Chem. — 1997. — V. 36. — P. 214; *Kleppl K. O., Gabl G.* // Eur. J. Solid State Inorg. Chem. — 1997. — V. 34. — P. 1143.

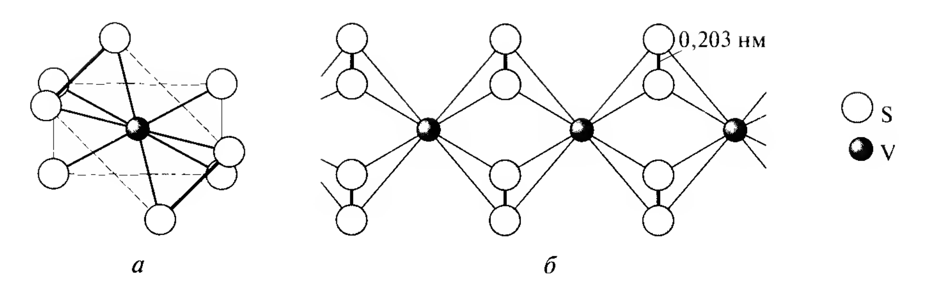


Рис. 3.32. Строение VS_4:

а — вид на цепь сбоку (расстояние V—S 0,236—0,254 нм); *б* — вид вдоль цепи

В литературе описаны многочисленные сульфиды ванадия. Всего на фазовой диаграмме системы ванадий—сера найдено около 20 фаз, начиная от низшего сульфида V_3S и заканчивая тетрасульфидом $V(S_2)_2$, наиболее богатым серой (минерал патронит VS_4) (рис. 3.32). Многие из них не имеют стехиометрического состава. Все эти вещества образуются при высокотемпературном отжиге смеси простых веществ или по реакции между оксидом ванадия(III) и сероводородом при температуре 700 °С. Они представляют собой серые или черные порошки, устойчивые к действию разбавленных кислот, но реагирующие с концентрированными растворами и расплавами щелочей.

При действии на ванадаты(IV) сероводорода в щелочном растворе также образуются тиосоли, но их состав и строение неизвестны. Хотя сульфид VS_2 получен, по-видимому, он образуется только в отсутствие воды, а подкисление растворов тиованадатов(IV) приводит к образованию осадков серы и низших сульфидов переменного состава. Из тиованадатов(IV) к настоящему времени охарактеризованы лишь несколько, например $BaVS_3$, образованный из октаэдров $[VS_6]$, соединенных общими гранями в цепи (рис. 3.31, *б*). Описаны также комплексы, в состав которых входит группировка V=S, аналогичная катиону ванадила.

При нагревании порошков ниобия или тантала с серой в зависимости от условий образуются моносульфиды MS со структурой типа арсенида никеля, дисульфиды нестехиометрического состава, например MS_2, и полисульфиды, например MS_3. Получен ряд промежуточных фаз. Высшие сульфиды ниобия и тантала неизвестны. При нагревании на воздухе выше 300 °С сульфиды окисляются до пентаоксидов.

Нагреванием порошков металлов с хлоридами серы могут быть получены сульфохлориды, например NbS_2Cl_2. Все эти вещества устойчивы на воздухе, а большинство из них — и в растворах кислот-неокислителей. В последние годы синтезированы разнообразные тиониобаты и тиотанталаты. В присутствии ионов с небольшим радиусом (Li^+) кристаллизуются простейшие ортотиониобаты (Li_3NbS_4), в то время как под действием крупных органических катионов из растворов выделяются изополисоединения, например $[(C_4H_9)_4N]Nb_6S_{17}$. Синтез этих соединений проводят в ацетонитриле исходя из алкоголятов, а источником серы служит ди(триметилсилил)сульфид $[(CH_3)_3Si]_2S$*.

---

* *Sola J., Berg J. M., Holm R. H.* // Inorg. Chem. — 1985. — V. 24. — P. 1706; *Lee S. C., Holm R. H.* // J. Amer. Chem. Soc. — 1990. — V. 112. — P. 9654; *Lee S. C., Li J., Mitchell J. C., Holm R. H.* // Inorg. Chem. — 1992. — V. 31. — P. 4333.

3.10. БИНАРНЫЕ СОЕДИНЕНИЯ ЭЛЕМЕНТОВ ПЯТОЙ ГРУППЫ С НЕМЕТАЛЛАМИ

Гидриды металлов пятой группы представляют собой хрупкие серые или черные порошки переменного состава, образующиеся при взаимодействии металлов с водородом. Ванадий, например, начинает поглощать водород уже при комнатной температуре, сначала с образованием твердого раствора, а затем — фазы моногидрида. Моногидрид VH — черный порошок, устойчивый на воздухе, но разрушающийся под действием кислот-окислителей. При температуре около 1 000 °С он разлагается на простые вещества (рис. 3.33), что используют для производства ванадиевых порошков. При гидрировании металлов под высоким давлением получены фаза $VH_{1,77}$, а также дигидриды ниобия и тантала MH_2 со структурой флюорита. Они легко распадаются с выделением водорода.

При восстановлении металлов пятой группы углеродом или монооксидом CO образуются твердые карбиды MC и MC_2, устойчивые к действию неокисляющих кислот. Они отличаются исключительной твердостью и тугоплавкостью — их температуры плавления превышают 3 000 °С (для TaC 3 880 °С). Из них наибольшее значение имеет карбид ниобия NbC благодаря способности образовывать тонкие пленки на многих материалах, включая графит. Слой этого вещества толщиной всего 0,5 мм защищает от коррозии даже при высоких температурах. Такие покрытия используют в ракетах и турбинах, а также наносят на рабочую поверхность режущих инструментов с целью увеличения твердости стали. Пленки карбида ниобия получают, пропуская углеводороды над раскаленным ниобием или восстанавливая пары галогенидов ниобия углеводородами. Известны также низшие карбиды, например M_2C, M_6C_5.

Среди нитридов ванадия (VN и V_2N) наиболее важен VN со структурой галита, который образуется в виде серо-фиолетового порошка при взаимодействии простых веществ, а также в результате реакции аммиака с раскаленным ванадием:

$$2V + 2NH_3 \xrightarrow{1\,000\,^\circ C} 2VN + 3H_2$$

или разложения гексафторованадата(III) аммония. Нитрид VN химически устойчив, разрушается только при кипячении с азотной кислотой и растворами щелочей с выделением аммиака.

Нитриды ниобия и тантала, образующиеся из простых веществ, гидридов, оксидов и хлоридов в токе азота или аммиака, относятся к фазам внедрения и поэтому имеют широкие области гомогенности. Наиболее близки к стехиометрическому составу мононитриды MN, характеризующиеся полиморфизмом. При нагревании на воздухе они постепенно переходят в высшие оксиды через стадии образования оксонитридов. Нитриды обладают электронной проводимостью

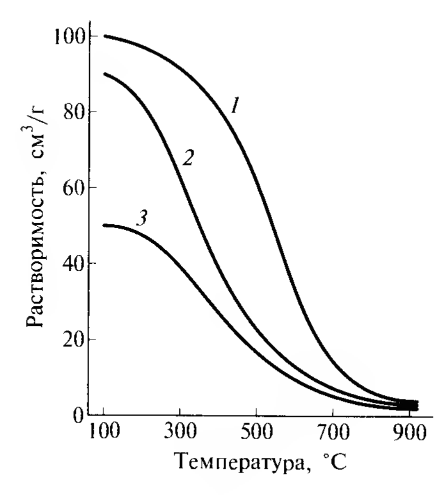
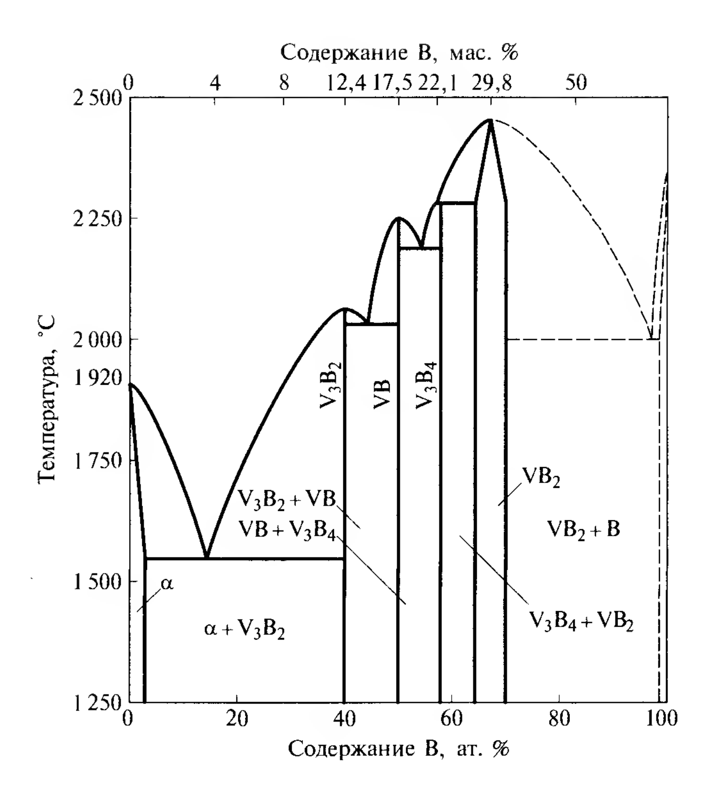


Рис. 3.33. Растворимость водорода в металлах пятой группы в зависимости от температуры:

1 — Nb; *2* — V; *3* — Ta

Рис. 3.34. Фазовая диаграмма системы ванадий — бор



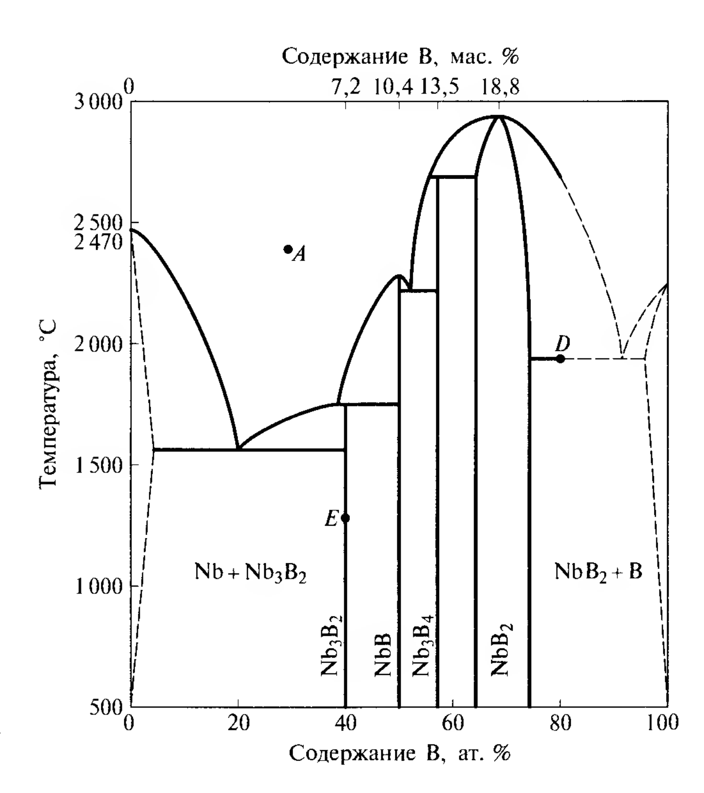


Рис. 3.35. Фазовая диаграмма системы ниобий — бор

и сверхпроводимостью. Наиболее высокую критическую температуру (13—15 K) имеет нитрид ниобия NbN.

Контрольные вопросы

1. На конкретных примерах покажите, что химическая активность простых веществ в пятой группе убывает с ростом порядкового номера. Чем это вызвано?

2. Предложите метод синтеза оксодипероксокарбонатованадата(V) калия. Выскажите предположение о его строении, окраске, химических свойствах (отношению к растворам кислот, щелочей, нагреванию).

3. Оксид ванадия(V), полученный нагреванием ванадата аммония в тигле, закрытом крышкой, имеет темный цвет. Чем обусловлена такая окраска? Напишите уравнение реакции.

4. Перхлорат ванадия(II) $V(ClO_4)_2 \cdot 6H_2O$ представляет собой красно-фиолетовые кристаллы, хорошо растворимые в воде. Предложите метод его получения, охарактеризуйте его свойства.

5. Какой из атомов в веществе $VPO_4 \cdot 2H_2O$ имеет координационное число шесть? С чем это связано?

6. В водных растворах смеси ортованадата и метасиликата натрия методом спектроскопии ядерного магнитного резонанса на ядрах ^{17}O и ^{51}V зафиксировано образование ванадосиликатов состава $Na_3[H_2VSiO_7]$*. Выскажите аргументированное предположение о строении аниона и изобразите его структуру.

7. Почему низшие галогениды ниобия и тантала значительно отличаются от низших галогенидов ванадия?

8. Сколько граммов хлорида серебра образуется при действии на 100 мл 0,1 М водного раствора Ta_6Cl_{14} избытка нитрата серебра?

9. При хранении оксохлорида ванадия(V) на воздухе в неплотно закрытом бюксе образовалась жидкость ярко-синего цвета. Напишите уравнения реакций. Как превратить образовавшийся продукт обратно в оксохлорид? Предложите синтез в минимальное число стадий.

10. Хлорид ниобия(V) разлагается водой с образованием белого осадка гидратированного оксида ниобия(V), однако при растворении в концентрированной соляной кислоте образует прозрачный раствор, который не разрушается даже при сильном разбавлении водой. Приведите объяснение и предложите метод получения оксида ниобия(V) из солянокислого раствора пентахлорида.

11. При взаимодействии пентахлорида ниобия с цианидами образуются ионы $[NbCl_5(CN)]^-$, в которых координационное число металла равно 6. На какие свойства высших галогенидов металлов пятой группы указывает эта реакция? Почему низшие галогениды ниобия не вступают в подобную реакцию?

12. Предложите, как химическим путем слиток тантала можно превратить в тонкий порошок.

13. При охлаждении в суспензию тантала в броме по каплям вводят избыток BrF_3. При этом образуется соединение состава $(BrF_2)TaF_6$. Предскажите геометрическую форму его катиона.

14. На рис. 3.34 изображена фазовая диаграмма системы V—B. Определите составы образующихся боридов и укажите, какие из них плавятся конгруэнтно. Определите область состава расплава, из которого можно получить кристаллы моноборида.

15. На рис. 3.35 изображена фазовая диаграмма системы Nb—B. Рассчитайте число степеней свободы в точках *A*, *E*, *D*. Изобразите кривую охлаждения расплава состава 60 % B и укажите на ней фазы, сосуществующие при температуре 1 500 °C.

---

* *Howarth O. W., Hastings J. J.* // J. Chem. Soc. Dalton Trans. — 1996. — P. 4189.

Глава 4
ХИМИЯ ЭЛЕМЕНТОВ ШЕСТОЙ ГРУППЫ

4.1. ОБЩАЯ ХАРАКТЕРИСТИКА

В состав шестой группы Периодической системы входят хром $_{24}Cr$, молибден $_{42}Mo$, вольфрам $_{74}W$ и радиоактивный металл сиборгий $_{106}Sg$. Хром встречается в природе в виде четырех стабильных изотопов, из которых преобладает ^{52}Cr (83,8 %). Природные молибден и вольфрам представляют сложную смесь семи и пяти изотопов соответственно, большинство из которых встречается в земной коре в сопоставимых количествах. Так, доминирующий нуклид молибден-98 составляет всего 24 % от общего числа атомов молибдена.

В 1778 г. шведский химик К. Шееле получил из минерала молибденита MoS_2 оксид MoO_3, при восстановлении которого углем четырьмя годами позднее Р. Хьельм выделил новый элемент — молибден. Название его происходит от греческого $\mu o \lambda \upsilon \beta \delta o \varsigma$ — свинец. Это связано с тем, что такие мягкие материалы, как графит, свинец и молибденит использовали ранее как грифели для письма.

В 1781 г. К. Шееле и Т. Вергман выделили оксид нового элемента из минерала $CaWO_4$ (шеелита). Спустя два года испанские химики — братья Дж. и Ф. д'Элуар показали, что тот же элемент входит в состав минерала вольфрамита $(Fe, Mn)WO_4$. Его название происходит от немецкого Wolf Rahm — волчья пена. Средневековые металлурги говорили, что вольфрамит пожирает олово, как волк овцу. При выплавке олова большое количество металла терялось, переходя в шлак. Это было вызвано тем, что вольфрамит, сопутствующий касситериту, препятствовал восстановлению олова. Восстановлением вольфрамита углем они и получили новый металл, названный вольфрамом.

В 1797 г. французский химик Л. Воклен изучал свойства оранжево-красного минерала крокоита $PbCrO_4$, присланного ему из Сибири русским геологом М. Палласом. При кипячении минерала с поташом он получил желтый раствор:

$$3PbCrO_4 + 3K_2CO_3 + H_2O = Pb_3(CO_3)_2(OH)_2\downarrow + 3K_2CrO_4 + CO_2\uparrow$$

из которого выделил хромат калия, затем хромовый ангидрид и, наконец, восстановлением ангидрида CrO_3 углем — новый металл хром. Название этого элемента происходит от греческого $\chi \rho \tilde{\omega} \mu \alpha$ — цвет, краска и связано с разнообразием окраски его соединений. Минерал хромит $FeCr_2O_4$, важнейшее современное сырье для производства хрома, был найден на Урале в 1798 г.

Сиборгий впервые был получен в 1974 г. американскими учеными под руководством А. Гиорсо в Беркли (США) и группой Г. Н. Флёрова в Дубне (СССР). Синтез элемента в количестве нескольких атомов американские физики проводили по реакции

$$^{18}_{8}O + ^{249}_{98}Cf \rightarrow ^{263}_{106}Sg + 4^{1}_{0}n$$

Методом газовой хроматографии было доказано, что оксогалогениды сиборгия сходны с аналогичными соединениями молибдена и вольфрама. Под действием смеси азотной и плавиковой кислот сиборгий образует нейтральные или анионные фториды, что отличает его от урана, для которого в этих условиях получены катионные комплексы. Период полураспада наиболее долгоживущего изотопа ^{266}Sg равен 27,3 с. Элемент назван в честь американского физика и химика Г. Сиборга.

Следуя общим тенденциям заполнения *d*-подуровня при движении по периоду для элементов шестой группы (табл. 4.1) нужно было бы предположить конфигурацию валентных электронов в основном состоянии $(n-1)d^4ns^2$, что, однако, реализуется только в случае вольфрама. В атомах хрома и молибдена

Таблица 4.1

Свойства элементов шестой группы

Свойство	Cr	Mo	W
Заряд ядра	24	42	74
Атомная масса	51,9961	95,94	183,84
Число стабильных изотопов	4	7	5
Электронная конфигурация	$[Ar]3d^54s^1$	$[Kr]4d^55s^1$	$[Xe]4f^{14}5d^46s^2$
Энергия ионизации, кДж/моль:			
первая	653,20	684,08	769,95
вторая	1 592,0	1 563,1	1 707,8
третья	2 991,0	2 614,7	2 316
четвертая	4 737,4	4 476,9	3 377
пятая	6 705,7	5 258,4	4 631
шестая	8 741,5	6 638,2	5 886
Металлический радиус*[1], нм	0,127	0,139	0,140
Ионный радиус*[2], нм:			
M(VI)	0,044*[3]	0,064	0,072
M(V)	0,049*[3]	0,077	—
M(IV)	0,069	0,079	0,079
M(III)	0,070	0,081	—
M(II)	0,087/0,096*[4]	—	—
Электроотрицательность:			
по Полингу	1,66	2,16	2,36
по Оллреду—Рохову	1,56	1,30	1,40
Степень окисления*[5]	(−4, (−2), (−1), (+2), +3, (+4), (+5), +6	(−2), (−1), (+2), +3, (+4), (+5), +6	(−2), (−1), (+2), (+3), (+4), +5, +6

*[1] Для координационного числа 12.

*[2] Для координационного числа 6, если не указано иначе.

*[3] Для координационного числа 4.

*[4] В числителе указан радиус для низкоспинового, в знаменателе — для высокоспинового состояния.

*[5] В скобках приведены неустойчивые степени окисления.

выигрыш энергии, вызванный стабилизацией наполовину заполненного подуровня и полным отсутствием дестабилизирующего вклада энергии спаривания, оказывается больше энергии, которую необходимо затратить на переход одного из *s*-электронов на *d*-подуровень. Это приводит к «проскоку» электрона (см. подразд. 1.1) и электронной конфигурации $(n-1)d^5ns^1$ атомов хрома и молибдена. Радиусы атомов и ионов (см. табл. 4.1) возрастают при переходе от хрома к молибдену и практически не изменяются при дальнейшем переходе к вольфраму, их близкие значения у молибдена и вольфрама являются следствием лантаноидного сжатия. Несмотря на это, разница в свойствах этих двух элементов оказывается гораздо более заметной, чем 4*d*- и 5*d*-элементов четвертой и пятой групп (циркония и гафния, ниобия и тантала): по мере удаления от третьей группы влияние лантаноидного сжатия на свойства атомов ослабевает. Значения первых энергий ионизации при переходе от хрома к вольфраму увеличиваются, как и у элементов пятой группы.

Таблица 4.2

Степени окисления, электронные конфигурации, координационные числа и геометрия соединений элементов шестой группы

Степень окисления	Электронная конфигурация	Координационное число	Геометрия	Примеры ионов и соединений	
				хрома	молибдена, вольфрама
−4	d^{10}	4	Тетраэдр	$Na_4[Cr(CO)_4]$	—
−2	d^8	5	Тригональная бипирамида	$Na_2[Cr(CO)_5]$	$Na_2[M(CO)_5]$
−1	d^7	6	Октаэдр	$Na_2[Cr_2(CO)_{10}]$	$Na_2[M_2(CO)_{10}]$
0	d^6	6	Октаэдр	$Cr(CO)_6$	$M(CO)_6$
+2	d^4	4	Плоский квадрат	$Cr(acac)_2$	—
		5	Квадратная пирамида	—	$[Mo_2Cl_8]^{4-}$
		6	Октаэдр	$K_4[Cr(CN)_6]$, CrF_2, CrS	$(CH_3)_2W(P(CH_3)_3)_4$
+3	d^3	4	Тетраэдр	$[CrCl_4]^-$	$[Mo_2(HPO_4)_4]^{2-}$
		6	Октаэдр	$[Cr(NH_3)_6]^{3+}$	$[M_2Cl_9]^{3-}$
+4	d^2	6	Октаэдр	$K_2[CrF_6]$	$[MCl_6]^{2-}$
		8	Додекаэдр	—	$[M(CN)_8]^{4-}$
+5	d^1	6	Октаэдр	$K_2[CrOCl_5]$	$[MF_6]^-$
+6	d^0	4	Тетраэдр	CrO_4^{2-}	MO_4^{2-}
		6	Октаэдр	CrF_6	$[MO_6]$*
		8	Додекаэдр (?)	—	$[MF_8]^{2-}$

* В изополисоединениях.

В различных соединениях хром, молибден и вольфрам проявляют степени окисления от –4 до +6 (см. табл. 4.1). Как и в других группах переходных металлов, устойчивость соединений с высшей степенью окисления, а также координационные числа возрастают от хрома к вольфраму. Хром подобно другим *d*-металлам в низких степенях окисления имеет координационное число 6, например $[Cr(H_2O)_6]^{3+}$, $[Cr(OH)_4(H_2O)_2]^-$ (табл. 4.2). С ростом степени окисления ионный радиус металла неизбежно уменьшается, что приводит к понижению его координационного числа. Именно поэтому в более высоких степенях окисления в кислородных соединениях хром имеет тетраэдрическое окружение, реализуемое, например, в хроматах и дихроматах независимо от кислотности среды. Процесс поликонденсации хромат-ионов, последовательно приводящий к дихроматам, трихроматам, тетрахроматам и, наконец, к гидратированному хромовому ангидриду, представляет собой лишь последовательное увеличение длины цепи из тетраэдров $[CrO_4]$, соединенных общими вершинами. Для молибдена и вольфрама тетраэдрические анионы, напротив, устойчивы лишь в щелочной среде, а при подкислении координационное число в них возрастает до шести. Образовавшиеся металл-кислородные октаэдры $[MO_6]$ через общие ребра и вершины конденсируются в сложные изополианионы, не имеющие аналогов в химии хрома. С увеличением степени окисления усиливаются кислотные и окислительные свойства. Так, гидроксид $Cr(OH)_2$ проявляет только осно́вные, $Cr(OH)_3$ — амфотерные, а H_2CrO_4 — кислотные свойства.

Соединения хрома(II) — сильные восстановители, мгновенно окисляющиеся кислородом воздуха (рис. 4.1). Их восстановительная активность ($E°(Cr^{3+}/Cr^{2+})$ = –0,41 В) сопоставима с аналогичными соединениями ванадия ($E°(V^{3+}/V^{2+})$ = –0,26 В).

Для хрома наиболее характерна степень окисления +3 (см. рис. 4.1). Высокая стабильность соединений Cr(III) связана как с термодинамическими факторами — симметричной d^3-конфигурацией, обеспечивающей высокую прочность связи Cr(III)—лиганд за счет большой энергии стабилизации кристаллическим полем (ЭСКП) в октаэдрическом поле (t_{2g}^3) лигандов, так и с ки-

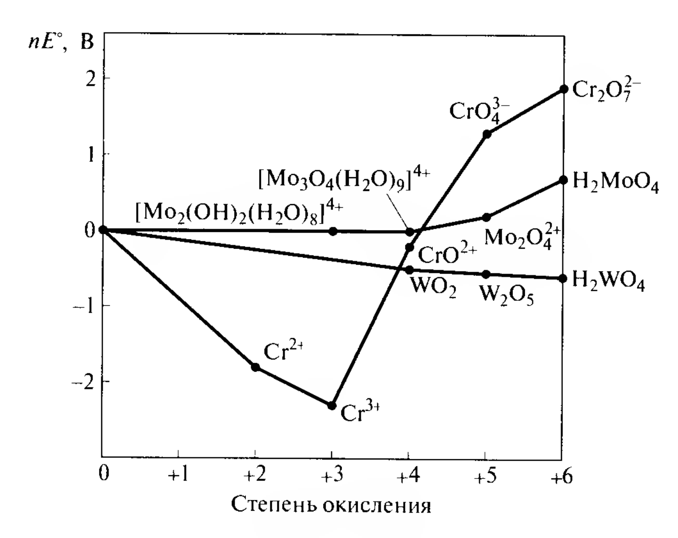


Рис. 4.1. Диаграмма Фроста для элементов шестой группы

нетической инертностью октаэдрических комплексов хрома(III). В отличие от соединений молибдена и вольфрама в высшей степени окисления соединения хрома(VI) — сильные окислители $E°(Cr_2O_7^{2-}/Cr^{3+})$ = 1,33 В. Хромат-ионы могут быть восстановлены водородом в момент выделения в солянокислом растворе до ионов Cr^{2+}, молибдаты — до соединений молибдена(III), а вольфраматы — до соединений вольфрама(V).

В соединениях элементов в высшей степени окисления степень ковалентности связи М—О понижается при движении от хрома к вольфраму, что приводит к увеличению температуры плавления оксогалогенидов и их устойчивости к гидролизу. Как показывают расчеты, в соединениях последнего элемента группы — сиборгия, доля ковалентности связи вновь возрастает как следствие релятивистского эффекта и стабилизации 7*s*-орбитали. Таким образом, тенденция к гидролизу с образованием анионных форм по группе изменяется в ряду* Cr $\gg$ Mo > Sg > W.

Соединения молибдена и вольфрама в низких степенях окисления содержат связи металл — металл, т. е. являются кластерами. Наиболее известны октаэдрические кластеры. Так, дихлорид молибдена $MoCl_2$ содержит группировки $[Mo_6Cl_8]$: его строение описывает формула $[Mo_6Cl_8]Cl_4$. Лиганды, входящие в состав кластерного иона, связаны намного прочнее внешних, поэтому при действии спиртового раствора нитрата серебра удается осадить лишь одну треть всех атомов хлора. Связи металл — металл найдены и в некоторых соединениях хрома(II), например карбоксилатах.

Несмотря на близость стехиометрии соединений элементов шестой и шестнадцатой групп, в атомах которых содержится одинаковое число валентных электронов, между ними наблюдается лишь отдаленное сходство. Так, сульфат-ион имеет те же размеры, что и хромат, и может изоморфно замещать его в некоторых солях. Оксохлорид хрома(VI) по способности к гидролизу напоминает хлористый сульфурил. В то же время сульфат-ионы в водных растворах практически не проявляют окислительных свойств, а селенаты и теллураты не обладают способностью образовывать изополисоединения, хотя отдельные атомы этих элементов могут входить в их состав.

По сравнению с *d*-элементами четвертой и пятой групп катионы хрома, молибдена и вольфрама характеризуются гораздо более высокой пирсоновской «мягкостью», которая возрастает вниз по группе. Следствием этого является разнообразная химия сульфидных соединений, особенно развитая у молибдена и вольфрама. Даже хром, обладающий наибольшей жесткостью по сравнению с другими элементами группы, способен заменить кислородное окружение на атомы серы: так, при сплавлении оксида хрома(III) с роданидом калия может быть получен сульфид $KCrS_2$.

4.2. НАХОЖДЕНИЕ В ПРИРОДЕ, ПОЛУЧЕНИЕ И ПРИМЕНЕНИЕ ПРОСТЫХ ВЕЩЕСТВ

Нахождение в природе. Элементы шестой группы относятся к четным и поэтому чаще встречаются в земной коре, чем нечетные элементы пятой и седьмой групп. Наиболее распространен в природе хром. Его содержание в

---

* *Pershina V., Kratz J. V.* // Inorg. Chem. — 2001. — V. 40. — P. 776.

земной коре составляет 0,012 мас. % и сравнимо с содержанием ванадия (0,014 мас. %) и хлора (0,013 мас. %). Молибден ($3 \cdot 10^{-4}$ мас. %) и вольфрам ($1 \cdot 10^{-4}$ мас. %) относят к редким и рассеянным металлам. Важнейший промышленный минерал хрома — хромистый железняк $FeCr_2O_4$. Реже встречаются другие минералы — крокоит $PbCrO_4$, хромовая охра Cr_2O_3. Основная форма нахождения молибдена и вольфрама в природе — полевые шпаты, пироксены. Из минералов молибдена наибольшее значение имеет молибденит MoS_2, в основном благодаря тому, что не содержит значительных количеств других металлов, что существенно облегчает переработку руды. Продуктами его окисления в природных условиях являются вульфенит $PbMoO_4$ и повеллит $CaMoO_4$. Важнейшие минералы вольфрама — шеелит $CaWO_4$ и вольфрамит $(Fe, Mn)WO_4$, однако среднее содержание вольфрама в рудах крайне низко — не более 0,5 мас. %. Благодаря близости свойств молибдена и вольфрама существуют полные твердые растворы $CaMoO_4$ — $CaWO_4$ и $PbMoO_4$ — $PbWO_4$.

Получение хрома. Для многих технических целей нет необходимости разделять железо и хром, содержащиеся в хромистом железняке. Сплав, образующийся при восстановлении хромистого железняка углем в электропечах:

$$FeCr_2O_4 + 4C \overset{t}{=} Fe + 2Cr + 4CO\uparrow$$

под названием феррохром широко применяют в производстве нержавеющих сталей. Если в качестве восстановителя используют кремний, то получают феррохром с низким содержанием углерода, идущий на производство прочных хромовых сталей.

Чистый хром образуется при восстановлении оксида Cr_2O_3 алюминием:

$$Cr_2O_3 + 2Al = 2Cr + Al_2O_3$$

или кремнием:

$$2Cr_2O_3 + 3Si = 4Cr + 3SiO_2$$

При алюмотермическом способе предварительно подогретую шихту из оксида хрома(III) и порошка алюминия с добавками окислителя* загружают в тигель. Реакцию инициируют поджиганием смеси алюминия и пероксида натрия. Чистота получаемого металла определяется присутствием примесей в исходном оксиде хрома, а также в восстановителях. Обычно удается получить металл 97—99%-й чистоты, содержащий небольшое количество кремния, алюминия и железа.

Для получения оксида хромистый железняк подвергают окислительному плавлению в щелочной среде:

$$4FeCr_2O_4 + 8Na_2CO_3 + 7O_2 \overset{t}{=} 8Na_2CrO_4 + 2Fe_2O_3 + 8CO_2\uparrow$$

образующийся при этом хромат Na_2CrO_4 обрабатывают серной кислотой:

$$2Na_2CrO_4 + 2H_2SO_4 \overset{t}{=} Na_2Cr_2O_7 + 2NaHSO_4 + H_2O$$

* Теплоты, выделяющейся при восстановлении оксида хрома алюминием, недостаточно для самопроизвольного протекания процесса. В качестве окислителя используют дихромат калия, пероксид бария, хромовый ангидрид.

На некоторых промышленных установках вместо серной кислоты используют углекислый газ, проводя процесс в автоклавах под давлением 7—15 атм:

$$2Na_2CrO_4 + H_2O + 2CO_2 = Na_2Cr_2O_7 + 2NaHCO_3$$

При обычном давлении равновесие реакции смещено влево.

Затем выкристаллизовавшийся бихромат натрия $Na_2Cr_2O_7 \cdot 2H_2O$ обезвоживают и восстанавливают серой или углем:

$$Na_2Cr_2O_7 + 2C \overset{t}{=} Cr_2O_3 + Na_2CO_3 + CO\uparrow$$

Наиболее чистый хром в промышленности получают электролизом концентрированного водного раствора хромового ангидрида в серной кислоте, раствора сульфата хрома(III) $Cr_2(SO_4)_3$ или хромоаммонийных квасцов. Хром чистотой выше 99 % выделяется на катоде, выполненном из алюминия или нержавеющей стали. Полная очистка металла от примесей азота или кислорода достигается выдерживанием металла в атмосфере водорода при температуре 1 500 °C или перегонкой в высоком вакууме. Электролитический способ позволяет получать тонкие пленки хрома, поэтому он используется в гальванопластике.

Получение молибдена. Для получения молибдена руду, обогащенную методом флотации, обжигают:

$$2MoS_2 + 7O_2 \xrightarrow{900-1\,000\,^{\circ}C} 2MoO_3\uparrow + 4SO_2\uparrow$$

Образующийся оксид при температуре реакции отгоняют. Затем его дополнительно очищают возгонкой или растворяют в водном растворе аммиака:

$$7MoO_3 + 6NH_3 + 3H_2O = (NH_4)_6Mo_7O_{24}$$

перекристаллизовывают и вновь разлагают на воздухе до оксида. Порошок металла получают восстановлением оксида водородом:

$$MoO_3 + 3H_2 \xrightarrow{1\,000\,^{\circ}C} Mo + 3H_2O\uparrow$$

прессуют и сплавляют в дуговой печи в атмосфере инертного газа либо переводят в слиток методом порошковой металлургии.

Суть метода порошковой металлургии заключается в производстве изделия из тонких порошков путем формования холодным прессованием и последующей высокотемпературной обработки. Технологический процесс изготовления изделий из металлических порошков включает подготовку смеси, формование заготовок или изделий и их спекание. Формование осуществляют путем холодного прессования под большим (30—1 000 МПа) давлением в металлических формах. Спекание изделий из однородных металлических порошков проводят при температуре, достигающей 70—90 % температуры плавления металла. Во избежание окисления спекание осуществляют в инертной и восстановительной атмосфере или в вакууме. Так, порошок молибдена сначала прессуют в стальных пресс-формах. После предварительного спекания (при температуре 1 000—1 200 °C) в атмосфере водорода заготовки (штабики) нагревают до 2 200—2 400 °C. При этом отдельные кристаллиты плавятся с поверхности и слипаются друг с другом, образуя единый слиток, который подвергают ковке.

Академик Виктор Иванович Спицын (1902—1988)

Один из основоположников химии и технологии редких и рассеянных элементов в России. Его работы по изучению состава изополивольфраматов и реакций их восстановления, получению молибдата аммония были использованы при организации в 1920-х гг. отечественного производства молибдена и вольфрама. Результаты работ по хлорированию оксидов бериллия, ниобия и тантала нашли применение при организации производства этих металлов. Ученый изучал способы выделения и концентрирования радиоактивных элементов (Tc, Np, Pu), внес большой вклад в развитие атомной промышленности, разработал способы защиты трубопроводов, промышленных сооружений от коррозии. В. И. Спицын был директором Института физической химии Академии наук СССР, с 1942 г. руководил кафедрой неорганической химии химического факультета МГУ им. М. В. Ломоносова.

Получение вольфрама. Исходным веществом для производства вольфрама служит оксид WO_3. Для его получения руду (шеелит $CaWO_4$ или вольфрамит $FeWO_4$), предварительно обогащенную флотацией в растворах поверхностно-активных веществ, подвергают щелочному или кислотному вскрытию. Щелочное вскрытие проводят, разлагая концентрат в автоклавах раствором соды:

$$CaWO_4 + Na_2CO_3 \xrightarrow{200\,^\circ C} Na_2WO_4 + CaCO_3\downarrow$$

Равновесие смещается вправо за счет использования трехкратного избытка соды и выпадения в осадок карбоната кальция.

По другому методу вольфрамитовые концентраты разлагают нагреванием с крепким раствором едкого натра или спеканием с содой при температуре 800—900 °С:

$$CaWO_4 + Na_2CO_3 \xrightarrow{900\,^\circ C} Na_2WO_4 + CO_2\uparrow + CaO$$

Во всех случаях конечный продукт разложения — вольфрамат натрия — выщелачивают водой. Образовавшийся раствор подкисляют и осаждают кислоту:

$$Na_2WO_4 + 2HCl = H_2WO_4\downarrow + 2NaCl$$

Кислотное вскрытие шеелита также сводится к получению вольфрамовой кислоты:

$$CaWO_4 + 2HCl = H_2WO_4\downarrow + CaCl_2$$

Выделившийся осадок отфильтровывают и обезвоживают:

$$H_2WO_4 \xrightarrow{800\,^\circ C} WO_3 + H_2O$$

Образующийся при этом оксид восстанавливают водородом:

$$WO_3 + 3H_2 \xrightarrow{850\,^\circ C} W + 3H_2O$$

Оксид, идущий на производство вольфрама высокой чистоты, предварительно очищают растворением в аммиаке, кристаллизацией паравольфрамата аммония и последующим его разложением.

При восстановлении оксида металлический вольфрам также получается в виде порошка, который прессуют и спекают при температуре 1 400 °С в атмосфере водорода, затем нагревают штабик до 3 000 °С, пропуская через него электрический ток. Приготовленные таким способом вольфрамовые штабики приобретают пластичность, из них, например, вытягивают вольфрамовые нити для электрических ламп накаливания. Крупнокристаллические слитки вольфрама и молибдена получают электронно-лучевой плавкой в вакууме при температуре 3 000—3 500 °С.

Применение. Хром применяют в металлургии при производстве нержавеющих сталей, обладающих устойчивостью к коррозии. Добавление к железу всего нескольких процентов хрома делает металл более восприимчивым к термической обработке. Хромом легируют стали, идущие на изготовление пружин, рессор, инструментов, подшипников. Дальнейшее увеличение содержания хрома в сталях приводит к резкому изменению их механических характеристик — снижению износостойкости, появлению хрупкости. Это связано с тем, что при содержании в стали хрома более 10 % весь находящийся в ней углерод переходит в форму карбидов. В то же время такая сталь практически не подвержена коррозии. Нержавеющая сталь самой распространенной марки содержит 18 % хрома и 8 % никеля. Содержание углерода в ней невелико — менее 0,1 %. Из нержавеющей стали изготавливают лопатки турбин, корпуса подводных лодок, а также трубы, металлочерепицу, столовые приборы. Значительное количество хрома идет на декоративные коррозионно-стойкие покрытия, которые увеличивают срок эксплуатации и усиливают износостойкость деталей машин и инструментов. Хромовое покрытие с подслоем меди и никеля хорошо защищает сталь от коррозии, придавая изделиям красивый внешний вид. Защитно-декоративному хромированию подвергают детали автомобилей, велосипедов, приборов; в этих случаях толщина наносимой пленки обычно не превышает 5 мкм. По отражательной способности хромовые покрытия уступают лишь серебряным и алюминиевым, поэтому их широко используют в производстве зеркал, прожекторов. Никелевые сплавы, содержащие до 20 % хрома (нихромы), применяют для изготовления нагревательных элементов — они обладают высоким сопротивлением и при прохождении тока сильно нагреваются. Добавка молибдена и кобальта существенно увеличивает их жаростойкость — из таких сплавов делают лопатки газовых турбин. Наряду с никелем и молибденом, хром входит в состав металлокерамики — материала для протезирования зубов.

Соединения хрома используют в качестве зеленых (Cr_2O_3, $CrOOH$), желтых ($PbCrO_4$, $CdCrO_4$) и оранжевых пигментов. Многие хроматы и дихроматы находят применение в качестве ингибиторов коррозии ($CaCr_2O_7$, Li_2CrO_4, $MgCrO_4$), средств сохранения древесины ($CuCr_2O_7$), фунгицидов, катализаторов ($NiCrO_4$, $ZnCrO_4$). Мировое производство хрома в настоящее время превышает 700 тыс. т в год.

Молибден также используют в металлургии для создания твердых и износоустойчивых, химически стойких и жаропрочных конструкционных сплавов, в качестве легирующей добавки к броневым сталям. Коэффициенты термического расширения молибдена и некоторых сортов стекла (их называют «молибденовым стеклом») близки, поэтому из молибдена изготавливают вводы в стеклянные электровакуумные приборы и колбы мощных источников света.

Благодаря сравнительно малому сечению захвата тепловых нейтронов (2,6 барн) молибден применяют в качестве конструкционного материала в ядерных реакторах. Молибденовая проволока, ленты и прутки служат нагревательными элементами, теплозащитными экранами в вакуумных установках. Молибден, легированный титаном, цирконием, ниобием, вольфрамом, используют в авиации и ракетной технике для изготовления газовых турбин и деталей двигателей.

Вольфрам — лучший материал для нитей и спиралей в лампах накаливания, катодов радиоламп и рентгеновских трубок. Высокая рабочая температура (2 200—2 500 °С) обеспечивает большую светоотдачу, а низкая скорость испарения и способность удерживать форму (не провисать при нагревании до 2 900 °С) — длительный срок службы нитей накаливания. Вольфрам применяют также для создания твердых, износоустойчивых и жаропрочных сплавов в машиностроении, ракетной технике. Стали, содержащие 20 % вольфрама, обладают способностью к самозакалке — из них изготовляют лезвия режущих инструментов. Вольфрамовые сплавы выгодно сочетают жаропрочность и жаростойкость не только на влажном воздухе, но и во многих агрессивных средах. Например, при введении в никель 10 % вольфрама его коррозионная устойчивость возрастает в 12 раз. Вольфрамрениевые термопары позволяют измерять температуру до 3 000 °С.

4.3. ФИЗИЧЕСКИЕ СВОЙСТВА ПРОСТЫХ ВЕЩЕСТВ

Хром, молибден и вольфрам — светло-серые твердые металлы, имеющие объемно-центрированную кубическую структуру (ОЦК) (табл. 4.3).

В ряду Cr — Mo — W наблюдается рост плотности (вольфрам принадлежит к числу самых тяжелых и высокоплавких металлов), энтальпий атомизации,

Таблица 4.3

Свойства простых веществ шестой группы

Свойство	Cr	Mo	W
Температура плавления, °С	1 860	2 620	3 410
Температура кипения, °С	2 680	4 630	5 700
Энтальпия плавления, кДж/моль	15,3	27,6	35,2
Энтальпия испарения, кДж/моль	348,8	594,1	799,1
Энтальпия атомизации, кДж/моль	396,6	658,1	849,4
Кристаллическая структура	ОЦК	ОЦК	ОЦК
Плотность*, г/см^3	7,23	10,22	19,30
Электрическое сопротивление*, мкОм · см	12,7	5,2	5,7
Модуль Юнга, ГПа	279	325	411
Стандартный электродный потенциал** $E°(M^{3+}/M^0)$, В	–0,74	–0,20	–0,11

* При температуре 20 °С.
** При pH 0.

температур плавления и кипения и энтальпий фазовых переходов (см. табл. 4.3). Все металлы парамагнитны, хорошо проводят электрический ток, отличаются высокой твердостью, царапают стекло. На их механические свойства сильно влияет наличие примесей. Чистые металлы пластичные, а содержащие даже небольшую долю примесей азота и кислорода — хрупкие и ломкие. Хром технической чистоты легко раскалывается и растирается в порошок. Пластичность металлов несколько убывает вниз по группе. Повышение прочности кристаллической решетки металлов от хрома к вольфраму объясняется увеличением ковалентной составляющей химической связи за счет взаимодействия наполовину заполненных атомных $(n-1)d$-орбиталей.

4.4. ХИМИЧЕСКИЕ СВОЙСТВА ПРОСТЫХ ВЕЩЕСТВ

При умеренных температурах все три металла устойчивы на воздухе. На воздухе хромированные изделия не тускнеют, так как тонкая и прозрачная пленка оксида надежно защищает их от окисления. В шестой группе сохраняется общая закономерность, согласно которой $3d$-металлы гораздо более активны по сравнению с $4d$- и $5d$-металлами. Так, хром подобно титану без доступа воздуха легко растворяется в соляной кислоте с образованием сине-голубых растворов солей хрома(II) ($E°(Cr^{2+}/Cr^0) = -0,91$ В):

$$Cr + 2HCl = CrCl_2 + H_2\uparrow$$

В лаборатории реакцию обычно проводят с использованием клапана Бунзена, представляющего собой резиновую пробку с трубкой, на которую надет шланг, имеющий прорезь и закрытый с противоположного конца (рис. 4.2). Во избежание контакта с воздухом на поверхность раствора можно также налить слой легкого органического растворителя — бензина или эфира.

На воздухе голубое окрашивание растворов сменяется на зеленое из-за окисления ионов хрома(II) до хрома(III):

$$4CrCl_2 + O_2 + 4HCl = 4CrCl_3 + 2H_2O$$

С кислотами-окислителями — концентрированной серной и азотной — при комнатной температуре хром не взаимодействует. Не растворяется он и в царской водке. Интересно, что очень чистый хром не реагирует даже с разбавленной серной кислотой, хотя причина этого до сих пор не установлена. При выдерживании в концентрированной азотной кислоте хром пассивируется, т.е. утрачивает способность взаимодействовать с разбавленными кислотами. В основе явления пассивации лежит модификация поверхности металла: поверхность покрывается тонким, но прочным слоем оксида, надежно предохраняющим металл от дальнейшего окисления.

Рис. 4.2. Устройство клапана Бунзена

Несмотря на то что молибден и вольфрам в ряду напряжений стоят левее водорода, они подобно другим

тяжелым переходным металлам не взаимодействуют с кислотами-неокислителями. Однако смесь концентрированных азотной и плавиковой кислот переводит их в раствор, например:

$$W + 8HF + 2HNO_3 = H_2WF_8 + 2NO\uparrow + 4H_2O$$

В отличие от вольфрама молибден хорошо растворим и в горячих концентрированных растворах азотной или серной кислоты, а также в царской водке.

Все три металла устойчивы в щелочных растворах, но в присутствии окислителей (KNO_3, $KClO_3$) растворяются в расплавах щелочей:

$$M + 3KNO_3 + 2KOH \overset{t}{=} K_2MO_4 + 3KNO_2 + H_2O$$

При температуре красного каления мелкодисперсные порошки металлов шестой группы взаимодействуют с водяным паром, вытесняя водород и образуя оксиды Cr_2O_3, MoO_2, WO_2:

$$2Cr + 3H_2O \xrightarrow{900\,^\circ C} Cr_2O_3 + 3H_2$$

При нагревании металлы шестой группы вступают в реакции с неметаллами, при этом сохраняется общая тенденция: в большинстве случаев молибден и вольфрам окисляются до степени окисления +6, хром — до +3. Так, порошки металлов при нагревании в кислороде примерно до 800 °С воспламеняются, сгорая до оксидов Cr_2O_3, MoO_3 и WO_3. В атмосфере фтора хром превращается в трифторид CrF_3, а молибден и вольфрам — в высшие фториды MoF_6, WF_6; при хлорировании образуются $CrCl_3$, $MoCl_5$ и WCl_6 соответственно. Серой хром окисляется до смеси сульфидов, в которой при избытке серы преобладает Cr_2S_3, а молибден и вольфрам — до дисульфидов MS_2. С азотом, углеродом все металлы шестой группы образуют высокотвердые и жаропрочные нитриды (M_2N, M_5N_2, MN и т.д.) и карбиды (M_2C, MC и т.д.).

Гидриды хрома, молибдена и вольфрама неустойчивы и образуются только при высоких (> 100 кПа) давлениях водорода. Для хрома известен лишь гидрид CrH, что согласуется с общей закономерностью уменьшения устойчивости гидридов *d*-металлов при движении в периодах слева направо и в группах сверху вниз. В то же время водород прекрасно растворим в хроме: из одного объема хрома, полученного электролитически, можно извлечь до 250 объемов водорода.

4.5. ОКСИДЫ ЭЛЕМЕНТОВ ШЕСТОЙ ГРУППЫ

Для элементов шестой группы известны бинарные кислородные соединения со степенями окисления +6 (CrO_3, MoO_3, WO_3), +4 (CrO_2, MoO_2, WO_2), +3 (только Cr_2O_3), а также оксиды со смешанными степенями окисления, образующие гомологические ряды.

Оксид хрома(II). Низший оксид состава MO получен только для хрома. Он представляет собой черный тугоплавкий порошок, не растворимый в воде.

Оксид хрома(II) проявляет осно́вные свойства и медленно переходит в раствор под действием кислот:

$$CrO + 2HCl = CrCl_2 + H_2O$$

Подобно другим соединениям хрома(II) он является сильным восстановителем. При растирании на воздухе или нагревании оксид хрома(II) воспламеняется, сгорая до оксида хрома(III), а при температуре белого каления даже способен отнимать кислород у углекислого газа:

$$2CrO + CO_2 \xrightarrow{1\,000\,^{\circ}C} Cr_2O_3 + CO$$

Нагревание в инертной атмосфере или в вакууме приводит к диспропорционированию:

$$3CrO \xrightarrow{700\,^{\circ}C;\ \text{вакуум}} Cr_2O_3 + Cr$$

При температуре 1 000 °С водород восстанавливает CrO до металла.

Оксид хрома(III). Оксид Cr_2O_3, или хромовая охра, представляет собой твердый грязно-зеленый тугоплавкий (температура плавления 2 275 °С) порошок со структурой корунда (α-Al_2O_3; см. т. 2, рис. 4.11). При комнатной температуре он обладает полупроводниковыми свойствами, а ниже температуры 35 °С — становится антиферромагнетиком. Интересно, что цвет этого вещества зависит от размера частиц: крупные кристаллы, полученные из расплава, практически черные, а мельчайший порошок, образующийся при конденсации из газовой фазы, имеет красный цвет. При нагревании оксид хрома(III) становится коричневым, но при охлаждении зеленая окраска восстанавливается. С корундом оксид хрома(III) образует твердые растворы (рис. 4.3), в которых в пустотах анионной подрешетки находятся катионы хрома и алюминия. Твердые растворы на основе корунда, содержащие до 10 % оксида хрома(III), окрашены в красный цвет и встречаются в природе в виде минерала рубина, издавна известного как драгоценный камень. Рубиново-красный цвет твердого раствора сохраняется лишь при низком содержании оксида хрома в области существования твердого раствора на основе Al_2O_3 (в этом случае октаэдры $[CrO_6]$ не связаны друг с другом). Твердые растворы с более высоким содержанием оксида хрома имеют зеленый цвет. Смена окраски связана с изменением расстояния металл — кислород в твердом растворе.

Мелкий порошок оксида хрома(III) образуется при сжигании тонко раздробленного металла, дегидратации гидроксида, нагревании хромового ангидрида или хлористого хромила, сплавлении дихроматов с серой или углем:

$$K_2Cr_2O_7 + S \overset{t}{=} Cr_2O_3 + K_2SO_4$$

$$Na_2Cr_2O_7 + 2C \overset{t}{=} Cr_2O_3 + Na_2CO_3 + CO\uparrow$$

Удобным способом получения оксида хрома(III) служит термическое разложение дихромата аммония*:

$$(NH_4)_2Cr_2O_7 = Cr_2O_3 + N_2\uparrow + 4H_2O\uparrow$$

---

* Если температуру разложения поддерживать постоянной (250 °С), то продуктом реакции будет черный оксид CrO_2, при 420 °С он превращается в Cr_2O_3.

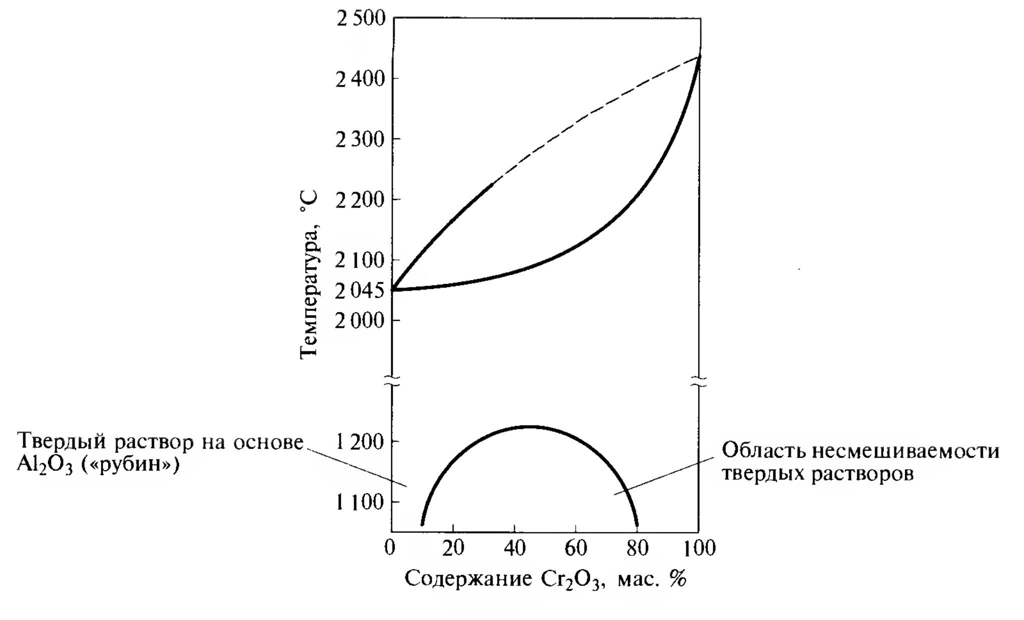


Рис. 4.3. Фазовая диаграмма системы Cr_2O_3—Al_2O_3

Для протекания реакции требуется нагревание до 200 °С, после чего процесс протекает самопроизвольно с выделением большого количества теплоты. Выделяющиеся газы разбрасывают мелкий порошок оксида хрома(III), создавая форму, напоминающую кратер вулкана, в центре которого мерцает пламя. Благодаря этому в практике демонстрационного эксперимента этот опыт получил название «химический вулкан»*.

Оксид хрома(III) — это самое устойчивое соединение хрома. Он амфотерен, но благодаря высокой энергии кристаллической решетки не реагирует не только с водой, но и с растворами кислот и щелочей. Для перевода его в растворимое состояние без изменения степени окисления используют хлорирование в смеси с углем:

$$Cr_2O_3 + 3C + 3Cl_2 \overset{t}{=} 2CrCl_3 + 3CO\uparrow$$

сплавление с пиросульфатами:

$$Cr_2O_3 + 3K_2S_2O_7 \overset{t}{=} 3K_2SO_4 + Cr_2(SO_4)_3$$

карбонатами или гидроксидами щелочных металлов:

$$Cr_2O_3 + Na_2CO_3 \overset{t}{=} 2NaCrO_2 + CO_2\uparrow$$

При температуре красного каления протекает реакция с парами четыреххлористого углерода:

$$Cr_2O_3 + 3CCl_4 \overset{t}{=} 2CrCl_3 + 3COCl_2$$

* Описания других «химических вулканов» приведены в книге: *Степин Б.Д., Аликберова Л.Ю.* Занимательные задания и эффектные опыты по химии. — М.: Дрофа, 2002.

При сплавлении с окислителями ($NaNO_3$, O_2, Na_2O_2, $KClO_3$) и карбонатами или гидроксидами щелочных металлов оксид хрома(III) превращается в хроматы:

$$Cr_2O_3 + 3NaNO_3 + 2Na_2CO_3 \overset{t}{=} 2Na_2CrO_4 + 3NaNO_2 + 2CO_2\uparrow$$

$$2Cr_2O_3 + 3O_2 + 8NaOH \overset{t}{=} 4Na_2CrO_4 + 4H_2O$$

Для восстановления оксида Cr_2O_3 до хрома наиболее эффективна алюмотермия, так как в реакциях с водородом и угарным газом равновесие смещено* влево даже при температуре выше 1 000 °C.

С оксидами металлов оксид хрома(III) образует хромиты.

Мелкодисперсный порошок оксида хрома(III) применяют в качестве абразивного материала (пасты ГОИ), зеленого пигмента, катализатора в органическом синтезе. Оксид Cr_2O_3 служит основной добавкой к корунду при выращивании из расплава кристаллов рубина, которые используют в ювелирной и часовой промышленности, а также в качестве лазерного материала в оптоэлектронике.

Оксиды хрома(IV), молибдена(IV), вольфрама(IV). Диоксиды MO_2 имеют структуру рутила (см. рис. 1.16). Они химически инертны по отношению к воде и щелочам, но кислоты-окислители переводят их в соединения высшей степени окисления. Черный оксид хрома(IV) обладает металлической проводимостью, ферромагнитными свойствами и применяется в производстве элементов памяти для компьютеров и бытовых радиоэлектронных приборов. Диоксиды образуются как промежуточные продукты при разложении в отсутствие кислорода или восстановлении соединений M(VI) в мягких условиях:

$$3(NH_4)_2Cr_2O_7 \xrightarrow{250\,^\circ C;\ N_2} 6CrO_2 + 2N_2 + 9H_2O + 2NH_3$$

$$MoO_3 + H_2 \xrightarrow{450\,^\circ C} MoO_2 + H_2O$$

$$WO_3 + H_2 \xrightarrow{600\,^\circ C} WO_2 + H_2O$$

Оксид хрома(IV) получают нагреванием оксида хрома(III) в кислороде при температуре 300 °C и повышенном давлении.

Устойчивость диоксидов повышается в ряду CrO_2 — MoO_2 — WO_2. Если оксид хрома(IV) разлагается выше 400 °C с образованием Cr_2O_3:

$$2CrO_2 \overset{t}{=} Cr_2O_3 + {}^1/_2O_2$$

то диоксид MoO_2 диспропорционирует выше 1 000 °C на MoO_3 и Mo:

$$3MoO_2 \overset{t}{=} Mo + 2MoO_3$$

а диоксид WO_2 плавится при 1 270 °C без разложения. Диоксиды молибдена и вольфрама имеют коричневую окраску.

---

* При температуре 1 130 °C равновесное давление водяного пара в реакции $Cr_2O_3 + 3H_2 \rightleftarrows 2Cr + 3H_2O$ составляет всего 0,815 мм рт. ст.

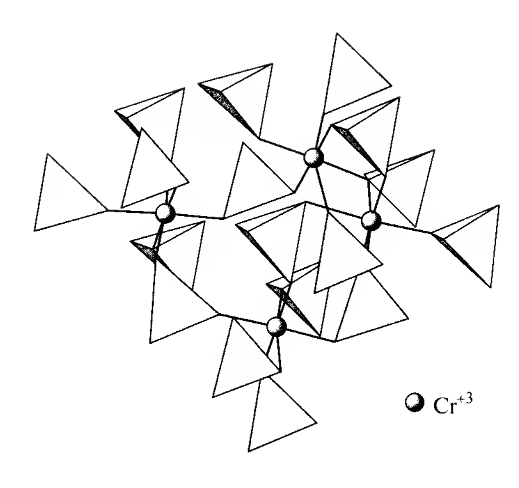


Рис. 4.4. Структура хромата хрома(III) (атомы кислорода находятся в вершинах тетраэдров, атомы хрома(VI) — в их центре)

Оксиды хрома со смешанными степенями окисления. Для хрома известно также несколько оксидов, содержащих атомы металла в разных степенях окисления, например +3 и +6. Такие соединения формально можно рассматривать как хроматы хрома(III). Так, оксид Cr_5O_{12} или $(Cr^{+3})_2(Cr^{+6}O_4)_3$ состоит из тетраэдров $[Cr^{+6}O_4]$ и октаэдров $[Cr^{+3}O_6]$, соединенных общими вершинами* (рис. 4.4).

Недавно появилось сообщение о синтезе и кристаллической структуре еще более сложного оксида, представляющего собой хромат-тетрахромат хрома(III) состава $(Cr^{+3})_2(Cr^{+6}O_4)_2(Cr_4^{+6}O_{13})$**. Известны также двойные хроматы хрома(III) и щелочных металлов или аммония $MCr(CrO_4)_2$ (M = NH_4, Li, Na, K, Rb, Cs)***, образующиеся при нагревании смеси дихромата с хромовым ангидридом.

Оксиды хрома(VI), молибдена(VI) и вольфрама(VI). Оксид хрома(VI), или хромовый ангидрид, по свойствам значительно отличается от высших оксидов молибдена и вольфрама (табл. 4.4).

Таблица 4.4

Свойства высших оксидов шестой группы

Оксид	Окраска	Стандартная энергия Гиббса образования, кДж/моль	Структура	Температура, °С		Плотность, г/см^3
				плавления	кипения	
CrO_3	Темно-красная	−586	Ромбическая	197*	—	2,70
α-MoO_3	Белая	−678	»	795	1 155	4,69
α-WO_3	Желтая	−774	Моноклинная	1 473	1 850—2 000	7,28

* С разложением.

Оксид CrO_3 представляет собой темно-красные призматические кристаллы, состоящие из тетраэдров $[CrO_4]$, связанных вершинами в цепи. При температуре 197 °С вещество плавится, превращаясь в летучую темную жидкость,

* *Wilhelmi K. A.* // Acta Chem. Scand. — 1965. — V. 19. — P. 165.

** *Norby P., Norlund Chistensen A., Fjellvag H.* // J. Solid State Chem. — 1991. — V. 94. — P. 281.

*** *Saavedra M. J., Parada C., Baran E. J.* // J. Phys. Chem. Solids. — 1996. — V. 57. — P. 1929; *Casari B. M., Wingstrand E., Langer V.* // J. Solid State Chem. — 2006. — V. 179. — P. 296.

Гомологические ряды оксидов

Между составами MO_2 и MO_3 существует большое число промежуточных фаз (Mo_4O_{11}, $Mo_{17}O_{47}$, $W_{18}O_{49}$, $W_{20}O_{58}$ и др.), образующих различные гомологические ряды, например M_nO_{3n-1}, M_nO_{3n-2}. Они представляют собой синие или фиолетовые порошки, устойчивые на воздухе, которые образуются при частичном восстановлении триоксидов MO_3 со структурой ReO_3, сопровождающемся возникновением кислородных вакансий $V_O^{\times}$. При определенной концентрации вакансий может происходить их упорядочение, приводящее к образованию структур кристаллографического сдвига.

При кристаллографическом сдвиге плоскости, содержащие эти вакансии, исчезают в результате их смещения относительно других плоскостей, и образуются группы октаэдров, имеющих общие грани (рис. 4.5, *а*). Регулярно чередующиеся плоскости кристаллографического сдвига приводят к гомологическим рядам промежуточных фаз. Появление в кристалле эквидистантных плоскостей указывает на кооперативный механизм кристаллографического сдвига.

Формула фазы с кристаллографическим сдвигом зависит как от индекса плоскости кристалла, так и от числа октаэдров, связанных вершинами; последнее и определяет толщину фрагмента исходной фазы между плоскостями кристаллографического сдвига.

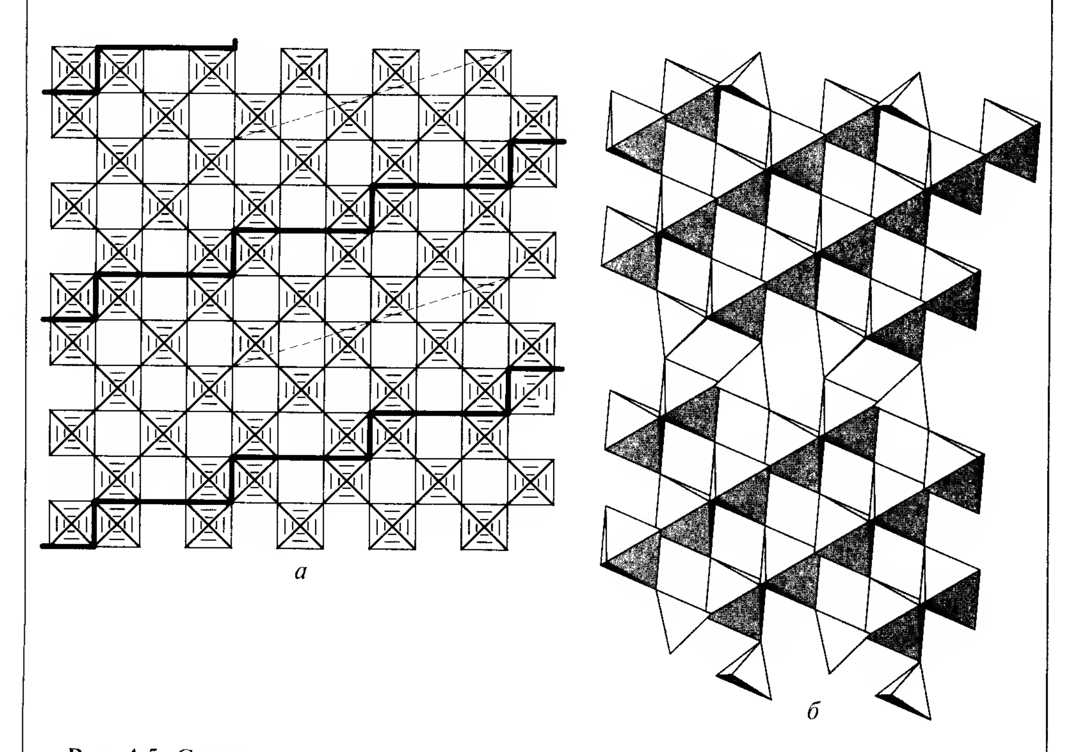


Рис. 4.5. Схематическое представление структуры Mo_8O_{23} (*а*) (плоскости кристаллографического сдвига, показанные жирными линиями, разделяют фрагменты со структурой типа ReO_3; по линиям этих плоскостей находятся октаэдры $[MoO_6]$, соединенные гранями); строение Mo_4O_{11} (*б*)

Если MO_a — формула исходной фазы, то формула гомологического ряда оксидов имеет вид M_nO_{an-m}, где n — толщина (число октаэдров) исходной структуры между плоскостями кристаллографического сдвига; m — число исключенных кислородных вакансий.

Например, оксиды W_nO_{3n-1} и W_nO_{3n-2} соответствуют двум гомологическим рядам оксидов, полученных из исходной структуры типа ReO_3 на основе плоскостей кристаллографического сдвига с индексами (120) и (130) соответственно. В качестве примера представителя ряда W_nO_{3n-1} можно привести оксид $WO_{3-\delta}$ (δ = 0,07), ряда W_nO_{3n-2} — оксид $WO_{3-\delta'}$ ($0,07 \le \delta' \le 0,13$).

Некоторые смешанные оксиды, например оксид Mo_4O_{11}, образующийся при мягком восстановлении молибденового ангидрида молибденом или иодидом цинка:

$$4MoO_3 + ZnI_2 \xrightarrow{750\,^\circ C} Mo_4O_{11} + ZnO + I_2$$

наряду с октаэдрами $[MoO_6]$ содержат тетраэдры $[MoO_4]$, соединенные друг с другом общими вершинами (рис. 4.5, *б*).

пары которой окрашены в красный цвет. Термическая устойчивость хромового ангидрида зависит, по-видимому, от способа его получения и чистоты — разложение происходит в интервале 200—550 °C и заканчивается образованием оксида хрома(III):

$$4CrO_3 \overset{t}{=} 2Cr_2O_3 + 3O_2\uparrow$$

Белые кристаллы высшего оксида молибдена MoO_3 имеют слоистую структуру, в которой октаэдры $[MoO_6]$, сильно искаженные из-за неравноценности связей Mo—O, соединяются и вершинами, и ребрами (рис. 4.6). При нагревании вещество желтеет, а при температуре 795 °C плавится, превращаясь в подвижную жидкость.

Оксид вольфрама(VI) WO_3 представляет собой желтый кристаллический порошок. Его структура образована октаэдрами $[WO_6]$, связанными между собой всеми вершинами. Такой структурный тип получил название «структура типа ReO_3» по первому исследованному веществу аналогичного строения. Известны несколько модификаций WO_3, в которых атом вольфрама смещен из центра октаэдра, и возникающая деформация ведет к понижению симметрии.

Триоксиды молибдена и вольфрама в отличие от хромового ангидрида сублимируются конгруэнтно, т.е. состав пара совпадает с составом твердой фазы, причем оксид молибдена более летуч, чем оксид вольфрама, — при температуре 800 °C давление пара над MoO_3 составляет 1,347 кПа. В паре эти вещества присутствуют в виде циклических тримеров M_3O_9, тетрамеров M_4O_{12} и пентамеров M_5O_{15}, представляющих собой тетраэдры, соединенные вершинами. В растворах оксидов в донорных растворителях: пиридине, диметилсульфоксиде $(CH_3)_2SO$ (dmso) — наряду с циклическими молекулами присутствуют и линейные; об этом, например, свидетельствует выделение аддукта $Mo_3O_4 \cdot 4(dmso)$, состоящего из бесконечных цепей, соединенных оксомостиками*. Из растворов гидратированного оксида молибдена в метаноле получены кристаллы $Mo_2O_5(CH_3O)_2$.

---

* *McCarron E. M.*, *Harlow R. L.* // Chem. Commun. — 1983. — P. 90.

В ряду CrO_3 — MoO_3 — WO_3 значения энергии Гиббса образования уменьшаются, температуры плавления и кипения оксидов возрастают (см. табл. 4.4), что связано с увеличением вклада ионной составляющей химической связи.

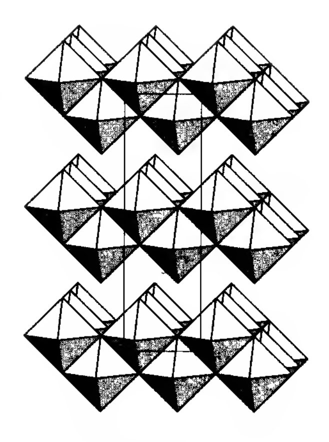


Рис. 4.6. Строение оксида MoO_3

Высшие оксиды хрома, молибдена и вольфрама имеют преимущественно кислотный характер, который наиболее ярко выражен в случае оксида хрома(VI). Это вещество прекрасно растворимо в воде (при температуре 20 °С в 100 г раствора растворяется 62,5 г CrO_3); водный раствор проявляет кислотные свойства — он содержит хромовую H_2CrO_4 и двухромовую $H_2Cr_2O_7$ кислоты. Вновь выделить хромовый ангидрид из раствора удается действием концентрированной серной кислоты и выдерживанием полученного осадка в вакууме до полного обезвоживания. Оксиды молибдена и вольфрама растворимы в воде значительно хуже. Их кислотный характер проявляется при растворении в щелочах:

$$2KOH + MO_3 = K_2MO_4 + H_2O$$

Хромовый ангидрид в отличие от триоксидов молибдена и вольфрама является сильным окислителем. Он поджигает этанол:

$$4CrO_3 + C_2H_5OH = 2Cr_2O_3 + 2CO_2\uparrow + 3H_2O$$

окисляет уголь и монооксид углерода:

$$2CrO_3 + 3CO \overset{t}{=} Cr_2O_3 + 3CO_2$$

будучи помещенным на бумагу иногда вызывает ее воспламенение.

Раствор хромового ангидрида в концентрированной серной кислоте при длительном кипячении выделяет кислород:

$$4CrO_3 + 6H_2SO_4(\text{конц.}) \overset{t}{=} 2Cr_2(SO_4)_3 + 6H_2O + 3O_2\uparrow$$

Темно-красные кристаллы хромового ангидрида образуются при действии концентрированной серной кислоты на насыщенный раствор дихромата калия:

$$K_2Cr_2O_7 + 2H_2SO_4 = 2CrO_3\downarrow + 2KHSO_4 + H_2O$$

Также хромовый ангидрид может быть получен при окислении оксида хрома(III) озоном или кислородом при повышенном давлении (12 атм), температуре 460 °С в присутствии катализаторов на основе оксидов серебра, цинка, кадмия и свинца.

Высшие оксиды молибдена и вольфрама получают сжиганием металлов на воздухе или в кислороде (желтый порошок WO_3 образуется при сгорании вольфрамовой спирали электроламп при попадании воздуха внутрь лампы), окислением дисульфидов:

$$2MoS_2 + 7O_2 \overset{t}{=} 2MoO_3 + 4SO_2$$

а также прокаливанием молибдатов и вольфраматов аммония:

$$(NH_4)_6Mo_7O_{24} \overset{t}{=} 7MoO_3 + 6NH_3\uparrow + 3H_2O\uparrow$$

Эту реакцию проводят в токе кислорода, чтобы избежать частичного восстановления триоксидов выделяющимся аммиаком.

4.6. ГИДРОКСИДЫ, СОЛИ КИСЛОРОДСОДЕРЖАЩИХ КИСЛОТ И КОМПЛЕКСНЫЕ СОЕДИНЕНИЯ ЭЛЕМЕНТОВ ШЕСТОЙ ГРУППЫ

Соединения хрома часто значительно отличаются по свойствам от аналогичных соединений тяжелых металлов шестой группы — молибдена и вольфрама, имеющих тенденцию в низших степенях окисления к образованию кластеров, а в высшей степени окисления — изополи- и гетерополианионов.

С ростом степени окисления осно́вные свойства оксидов и гидроксидов постепенно сменяются кислотными, восстановительная способность соединений убывает, а окислительная — возрастает. Так, соединения хрома(II) (CrO, $Cr(OH)_2$) имеют осно́вный характер и являются сильными восстановителями; высшему оксиду хрома CrO_3 соответствуют хромовая H_2CrO_4 и двухромовая $H_2Cr_2O_7$ кислоты, для них характерны окислительные свойства. Соединения хрома в промежуточных степенях окисления, главным образом +3 (Cr_2O_3, $Cr(OH)_3$), амфотерны. Они наиболее устойчивы в водных растворах по отношению как к окислению, так и к восстановлению.

Соединения элементов в степени окисления +2

Соединения, содержащие ионы M^{2+}, характерны лишь для хрома. Молибден и вольфрам в степени окисления +2 образуют кластеры, например $[M_6X_8]^{4+}$. Соединения W(II) менее характерны, например биядерный ацетат W(II) не существует, а структурный аналог ацетата Cr(II) — ацетат $[Mo(CH_3COO)_2]_2$ — исходный препарат для синтеза биядерных комплексов молибдена.

При взаимодействии металлического хрома с кислотами-неокислителями или при восстановлении подкисленных растворов солей хрома(III) цинком, амальгамой цинка или под действием электрического тока:

$$Cr_2(SO_4)_3 + Zn = 2CrSO_4 + ZnSO_4$$

в отсутствие кислорода воздуха образуются ярко-синие растворы солей хрома(II), содержащие ион гексааквахрома(II) $[Cr(H_2O)_6]^{2+}$.

Для хрома в степени окисления +2 (d^4) возможно образование высокоспиновых ($t_{2g}^3e_g^1$) и низкоспиновых (t_{2g}^4) комплексов. Акваионы, как и другие комплексы с лигандами слабого поля, высокоспиновые. В них один из электронов расположен на разрыхляющей (e_g) орбитали, а при его удалении в процессе окисления ($t_{2g}^3e_g^1 \xrightarrow{-e^-} t_{2g}^3e_g^0$) возникает устойчивая электронная конфигурация $t_{2g}^3e_g^0$. Поэтому соединения хрома(II) — сильные восстановители:

$$Cr^{3+} + e^- = Cr^{2+};\ E^\circ = -0{,}41\ В.$$

Они легко окисляются кислородом воздуха:

$$4[Cr(H_2O)_6]^{2+} + O_2 + 4H^+ = 4[Cr(H_2O)_6]^{3+} + 2H_2O$$

а в отсутствие окислителя медленно восстанавливают воду:

$$2CrSO_4 + 2H_2O = 2Cr(OH)SO_4 + H_2\uparrow$$

Пентагидрат сульфата хрома(II), изоструктурный медному купоросу, постепенно окисляется даже при хранении в вакуумированной ампуле.

Восстановительная способность соединений хрома(II) усиливается в щелочной среде. Коричневый осадок гидроксида хрома $Cr(OH)_2$, получаемый в инертной среде действием аммиака или щелочи на соли хрома(II), способен восстановить CO до метана*. Низкий эффективный заряд и большой радиус (0,096 нм) обусловливают осно́вный характер гидроксида $Cr(OH)_2$, малую склонность к гидролизу солей (константа гидролиза иона Cr^{2+} по первой ступени составляет $5 \cdot 10^{-6}$) и слабо выраженные комплексообразующие свойства иона Cr^{2+}. Эти особенности свидетельствуют о преобладающем ионном характере химической связи в соединениях Cr(II).

Так, при добавлении к растворам солей Cr(II) сульфида натрия выпадает черный осадок сульфида CrS, при введении ортофосфата натрия — голубой осадок среднего фосфата $Cr_3(PO_4)_2$, растворимый в кислотах, а под действием карбоната натрия — серовато-белый осадок карбоната $CrCO_3$. Во влажном воздухе он мгновенно окисляется, становясь сначала красным, затем — грязно-зеленым, и превращается в гидроксид Cr(III):

$$4CrCO_3 + O_2 + 2xH_2O = 2Cr_2O_3 \cdot xH_2O\downarrow + 4CO_2\uparrow$$

При пропускании углекислого газа карбонат переходит в раствор в форме гидрокарбоната $Cr(HCO_3)_2$. Нитрат хрома(II) существует лишь в разбавленных растворах. Известен ортосиликат Cr_2SiO_4.

Высокоспиновые октаэдрические комплексы характеризуются большим магнитным моментом (4,7—4,9 м. Б.) и широкой полосой поглощения между 13 000 и 17 000 $см^{-1}$, которую часто удается разделить на две или три компоненты. Это свидетельствует о наличии тетрагонального искажения. Оно является следствием эффекта Яна—Теллера (см. подразд. 1.2) и вызвано наличием одного электрона на e_g-орбитали, что приводит к геометрическому искажению и понижению симметрии d^4-комплексов: два аксиальных лиганда находятся на большем расстоянии от атома Cr(II), чем четыре экваториальных. Такая структура обусловливает склонность высокоспиновых комплексов к гидролизу. Помимо аквакомплексов к высокоспиновым относятся ацетилацетонат $Cr(acac)_2$, а также аммиакаты, например фиолетовый $[Cr(NH_3)_5Cl]Cl$ и зеленовато-серый $[Cr(NH_3)_6]Cl_2$, образующиеся при действии аммиака на спиртовый раствор хлорида хрома(II).

Низкоспиновые комплексы хром(II) образует с лигандами сильного поля — цианидом, дииминами. Эти комплексы интенсивно окрашены, их магнитный момент составляет 2,74—3,40 м. Б., а связь хром—лиганд характеризуется существенной долей π-связывания. Примером служит цианидный комплекс $K_4[Cr(CN)_6]$, темно-синие кристаллы которого высаливаются спиртом из раствора ацетата хрома(II) в концентрированном растворе цианида калия.

---

* *Миронова С.А., Никонова Л.А.* // Изв. АН СССР. Сер. хим. — 1985. — Т. 34. — № 12. — С. 2788.

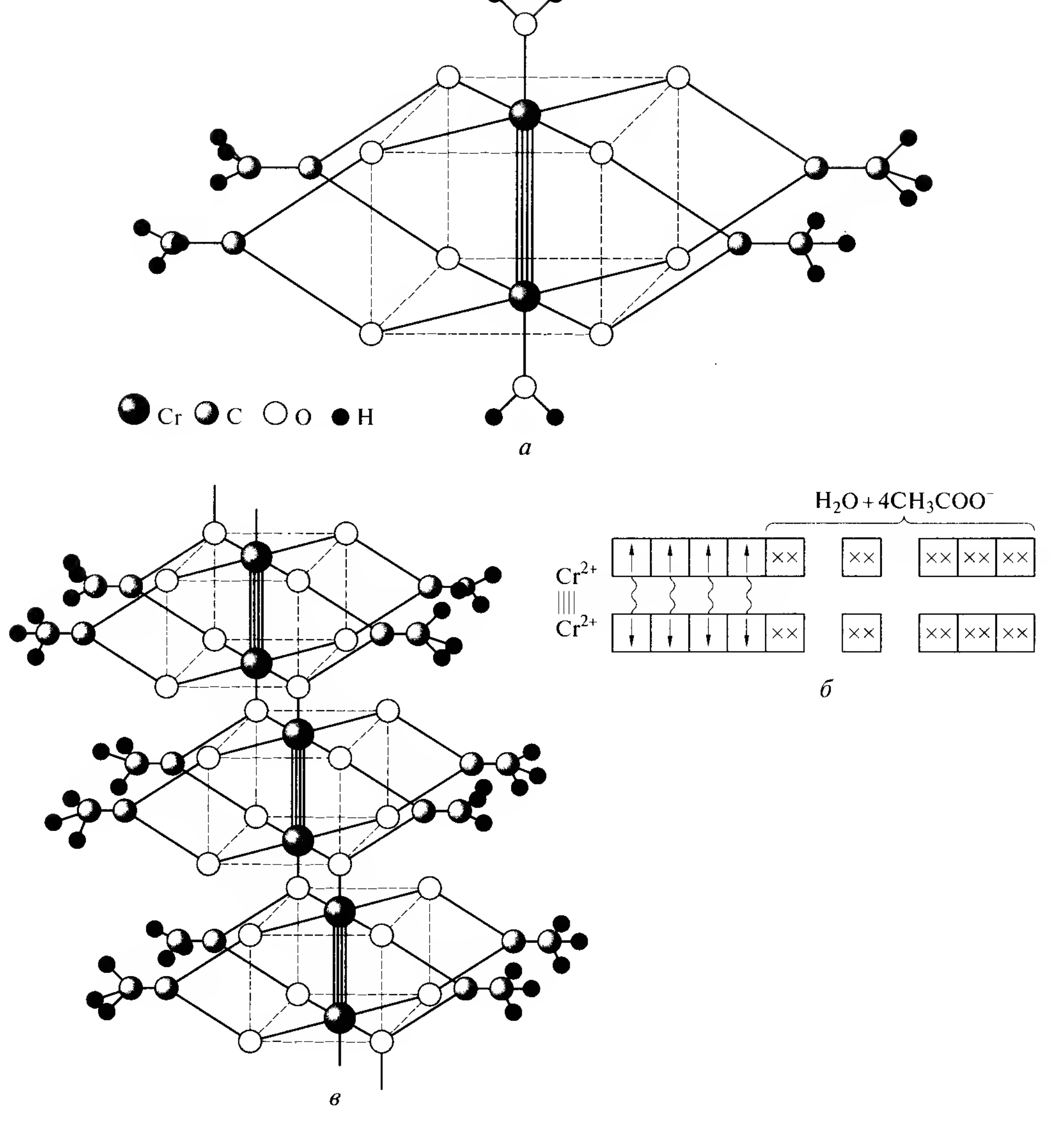
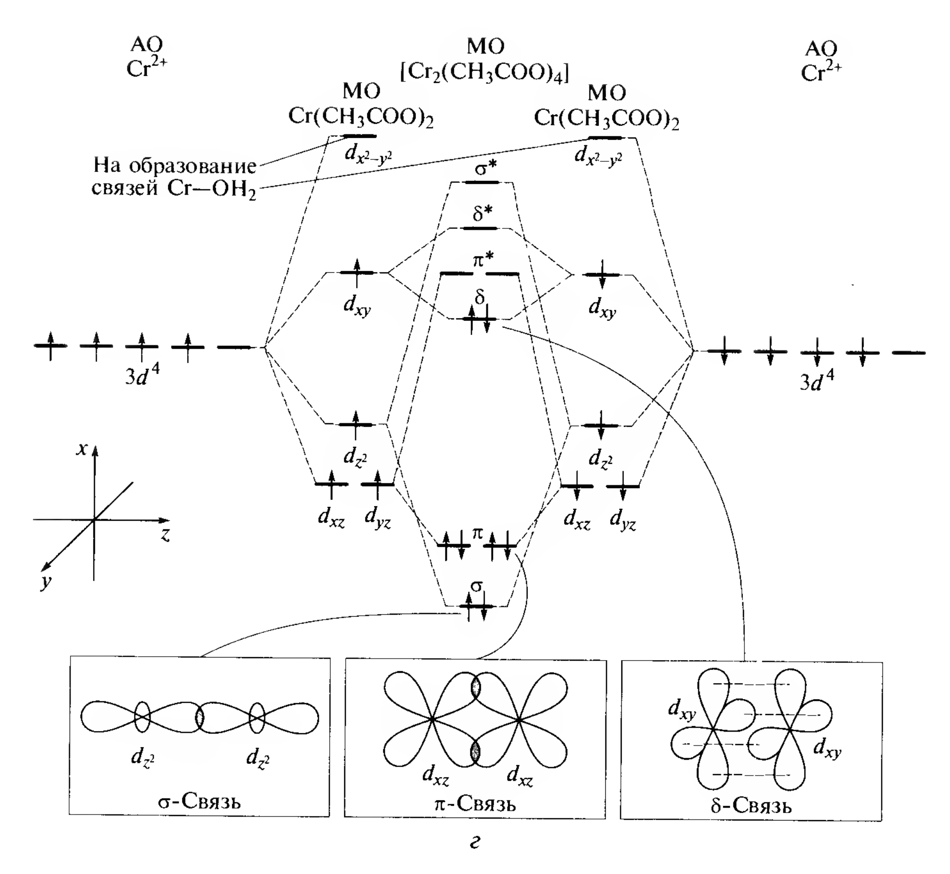


Рис. 4.7. Строение ацетата хрома(II) $Cr_2(CH_3COO)_4(H_2O)_2$ (*а*); образование связи Cr—Cr по методу валентных связей (*б*); строение безводного ацетата хрома(II) (*в*); образование связи Cr—Cr по методу молекулярных орбиталей (*г*) (см. также с. 189)

В отличие от металлов начала 3*d*-ряда для хрома(II) известно несколько кластерных соединений. Простейшее из них — ацетат хрома(II) (рис. 4.7) состава $Cr_2(CH_3COO)_4(H_2O)_2$, выделяющийся в виде красного осадка при действии на раствор хлорида хрома(II) концентрированным раствором ацетата натрия:

$$2CrCl_2 + 4NaCH_3COO + 2H_2O = Cr_2(CH_3COO)_4(H_2O)_2\downarrow + 4NaCl$$



г

Рис. 4.7. (Окончание)

Красный цвет гидратированного ацетата Cr(II) контрастирует с голубой окраской простых солей Cr(II) и отражает его биядерное строение (см. рис. 4.7, *а*). На наличие связи между двумя атомами хрома указывает диамагнетизм этого соединения: в нем нет неспаренных электронов. Поскольку каждый ион Cr^{2+} содержит четыре неспаренных электрона, связь, образующаяся при взаимодействии двух таких ионов друг с другом, имеет кратность, равную четырем. Именно поэтому расстояние Cr—Cr в ацетате (0,230 нм) оказывается короче, чем в металлическом хроме (0,256 нм). Атомы хрома соединены друг с другом также четырьмя бидентатными мостиковыми ацетатными группами. Координационную сферу каждого атома хрома дополняет молекула воды*. По методу валентных связей (см. рис. 4.7, *б*) четырехкратная связь Cr—Cr образуется в результате объединения неспаренных 3*d*-электронов двух ионов хрома в четыре электронные пары, принадлежащие совместно обоим атомам. Вакантные орбитали ионов Cr^{2+} выступают в качестве акцепторов для образования пяти ковалентных связей с ацетатными группами и молекулами воды. В образующейся частице все электроны спарены, т.е. она является диамагнитной.

---

* Еще короче расстояние Cr—Cr (0,196 нм) в молекулах $Cr_2(CH_3COO)_4$, образующихся в газовой фазе при отщеплении молекул воды.

При нагревании в вакууме до 120 °C ацетат хрома теряет воду, превращаясь в коричневый порошок, в котором кластеры $Cr_2(CH_3COO)_4$ связаны между собой дополнительным взаимодействием атомов хрома с атомами кислорода соседних ацетатных групп (см. рис. 4.7, *в*).

Карбонилы и металлоорганические соединения элементов шестой группы

В низших степенях окисления (–4, –2, –1, 0) хром, молибден и вольфрам образуют соединения с π-акцепторными лигандами: циклопентадиенилом, бензолом, монооксидом углерода (рис. 4.8).

Гексакарбонилы $M(CO)_6$ представляют собой бесцветные летучие кристаллические вещества, имеющие молекулярное строение. Они сильно ядовиты! Молекулы $M(CO)_6$ диамагнитны и имеют форму октаэдра, в центре которого находится атом металла.

Карбонилы металлов шестой группы не удается получить при взаимодействии простых веществ с монооксидом углерода. Исходными веществами для их синтеза служат галогениды, например:

$$WCl_6 + 3Fe + 6CO \xrightarrow{200\,°C;\ p} W(CO)_6 + 3FeCl_2$$

При температуре выше 200 °C карбонилы разлагаются:

$$M(CO)_6 \xrightarrow{>200\,°C} M + 6CO\uparrow$$

что используют для нанесения металлических покрытий. Гексакарбонил вольфрама катализирует метатезис олефинов.

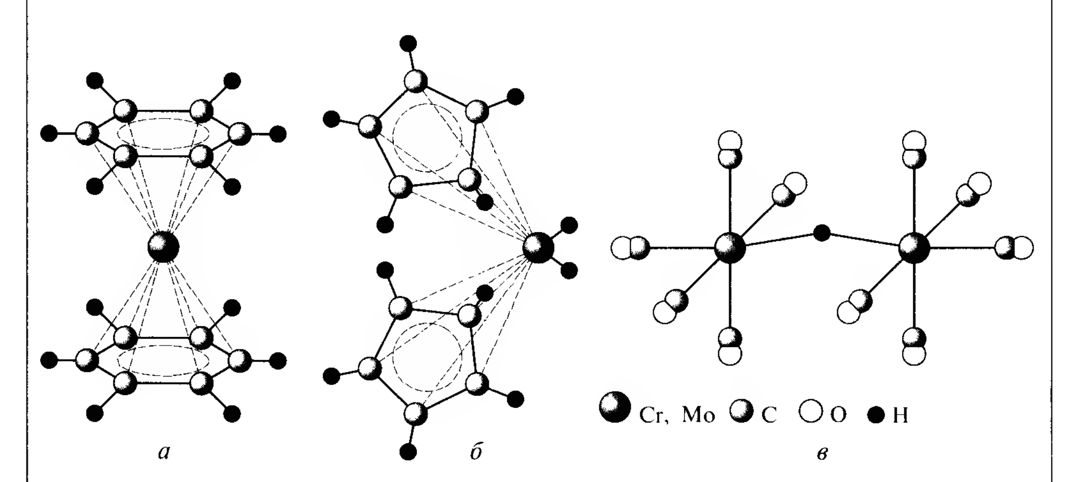


Рис. 4.8. Металлоорганические соединения элементов шестой группы:
а — дибензолхром; *б* — гидридный комплекс хромоцена $Cr(C_5H_5)_2H_2$;
в — $Mo_2(CO)_{10}(\mu_2\text{-}H)$

Образование связи Cr—Cr по методу молекулярных орбиталей представлено на рис. 4.7, *г*. Для простоты рассмотрим взаимодействие двух фрагментов молекулы состава $Cr(CH_3COO)_2$, каждый из которых имеет форму плоского квадрата, что видно из соответствующего расщепления исходных *d*-орбиталей хрома. Из пяти *d*-орбиталей каждого фрагмента четыре идут на образование связи Cr—Cr, а одна — на образование σ-связи с молекулой воды (это взаимодействие на рисунке не показано). Из вось-

В ареновых комплексах — хромоцене $Cr(cp)_2$ и дибензолхроме $Cr(C_6H_6)_2$ — атом металла находится между двумя параллельно расположенными циклическими молекулами лиганда (см. рис. 4.8, *а*). Структуры таких соединений получили название «сэндвичевых». Связь металл—лиганд осуществляется не только за счет перекрывания заполненных молекулярных орбиталей лиганда с незаполненными атомными орбиталями хрома, но и за счет взаимодействия атомных орбиталей хрома с вакантными молекулярными орбиталями лиганда. Это объясняет высокую прочность химической связи и термодинамическую устойчивость металлоценов.

Хромоцен $Cr(cp)_2$ получают взаимодействием хлорида хрома и натриевого производного циклопентадиена в тетрагидрофуране:

$$2Na(cp) + CrCl_2 = Cr(cp)_2 + 2NaCl$$

Из раствора вещество выделяется в форме красных кристаллов, изоморфных ферроцену, но в отличие от него парамагнитных и легко окисляющихся на воздухе. При действии тетрагидробората натрия хромоцен превращается в желтый гидридный комплекс $Cr(cp)_2H_2$ с клинообразной сэндвичевой структурой (см. рис. 4.8, *б*).

При низкотемпературном фотохимическом разложении образуются неустойчивые мономерные молибдо- и вольфрамоцены $M(cp)_2$, которые при температуре выше 10 K превращаются в красно-коричневые полимеры $[M(cp)_2]_n$.

Среди металлоценов наиболее устойчив дибензолхром $Cr(cp)_2$ — кристаллическое вещество темно-коричневого цвета, образующееся при взаимодействии безводного хлорида хрома(III) с бензолом в присутствии катализатора $AlCl_3$ и алюминиевой пудры, необходимой для восстановления хрома и связывания хлорид-ионов:

$$CrCl_3 + 2C_6H_6 + Al = Cr(C_6H_6)_2 + AlCl_3$$

Дибензолхром хорошо растворяется в органических растворителях, легко возгоняется, а при нагревании разлагается с выделением хрома, что используется для получения металлических покрытий. Аналогичным образом получают кристаллические комплексы: зеленый $Mo(C_6H_6)_2$ и желто-зеленый $W(C_6H_6)_2$. Комплексы металлов шестой группы с бензолом изоэлектронны ферроцену, но менее устойчивы.

Димерные ионы $[M_2(CO)_{10}]^{2-}$, в которых степень окисления металла равна −1, образуются при восстановлении гексакарбонилов $M(CO)_6$ борогидридом $NaBH_4$ в жидком аммиаке. При попадании в воду связь металл—металл разрывается, но димерные частицы сохраняются благодаря появлению мостикового гидрида. В гидриде два атома металла соединены трехцентровой двухэлектронной связью M—H—M (см. рис. 4.8, *в*). Восстановление гексакарбонилов $M(CO)_6$ металлическим натрием в жидком аммиаке приводит к образованию анионных карбонильных комплексов, в которых атом металла находится в отрицательных степенях окисления: $Na_2[Cr^{-2}(CO)_5]$ и $Na_4[Cr^{-4}(CO)_4]$.

ми *d*-орбиталей, предоставленных в общее пользование двумя атомами хрома, образуются восемь молекулярных орбиталей — две из них σ-типа, четыре — π-типа и две — δ-типа. Электронами заполнены четыре связывающие МО, что обусловливает образование четырехкратной связи Cr—Cr. Аналогичную структуру имеет и ацетат молибдена(II), образующийся при действии на гексакарбонил молибдена $Mo(CO)_6$ ледяной уксусной кислотой. Помимо ацетатов получены и другие карбоксилаты хрома(II) и молибдена(II). Все они — биядерные кластеры. Интересно, что при частичной дегидратации двойной соли состава $Cs_2Cr(SO_4)_2 \cdot 6H_2O$ со структурой шенита образуется диамагнитный фиолетовый порошок $Cs_2Cr(SO_4)_2 \cdot 2H_2O$, который построен из анионов, аналогичных ацетату хрома(II), где роль мостиковых лигандов выполняют сульфатные группы: $Cs_4[Cr_2(SO_4)_4(H_2O)_2] \cdot 2H_2O$. Кластерное строение имеет и биядерный карбонат $Mg_2[Cr_2(CO_3)_4(H_2O)_2]$ (связь Cr—Cr 0,222 нм).

Благодаря кластерному строению ацетат хрома(II) гораздо более устойчив к окислению, чем простые соли хрома(II), и в сухом виде может некоторое время храниться на воздухе. В качестве исходного вещества ацетат хрома(II) используют для синтеза других соединений хрома в степени окисления +2.

Соединения элементов в степени окисления +3

Степень окисления +3 наиболее характерна для хрома. Соединения молибдена(III) являются сильными восстановителями и гораздо хуже изучены, а вольфрама(III) — практически неизвестны.

Соединения хрома(III). В водных растворах соединения хрома(III) обладают высокой окислительно-восстановительной устойчивостью как в кислой, так и в щелочной среде (см. рис. 4.1), что может быть объяснено высокими значениями ЭСКП для конфигурации d^3 в октаэдре: как потеря, так и приобретение электрона неизбежно приводят к уменьшению ее значения и соответственно понижению термодинамической устойчивости. Наличие трех неспаренных электронов обусловливает парамагнетизм соединений Cr(III), большинство из которых интенсивно окрашены. Помимо этого октаэдрические комплексы, в которых отсутствуют вакантные t_{2g}-орбитали, а e_g-орбитали остаются незаполненными, инертны. Такие соединения реагируют с очень низкой скоростью. Например, скорость обмена воды в ионе $[Cr(H_2O)_6]^{3+}$ при температуре 25 °С составляет $4{,}5 \cdot 10^{-7}$ c^{-1}. Таким образом, соединения хрома(III) в водных растворах выгодно сочетают в себе термодинамическую и кинетическую устойчивость. В этом отношении они противоположны соединениям хрома(II), которые кинетически лабильны и, кроме того, являются сильными восстановителями.

Солянокислый раствор хлорида хрома(II) на воздухе мгновенно окисляется и меняет окраску, становясь из ярко-синего темно-зеленым. При упаривании и охлаждении из него выделяются изумрудно-зеленые кристаллы гексагидрата хлорида хрома(III). Нитрат серебра способен осадить лишь одну треть содержащегося в них хлора, что доказывает вхождение двух из трех атомов хлора в состав внутренней координационной сферы: $[Cr(H_2O)_4Cl_2]Cl \cdot 2H_2O$. Если долго кипятить разбавленный раствор этой соли, а затем охладить его до 0 °С и насытить хлороводородом, то цвет раствора станет фиолетовым, и из него выделятся сине-фиолетовые кристаллы такого же состава, что и исходная соль. При помощи нитрата серебра из этого вещества удается осадить весь хлор, что позволяет приписать ему формулу $[Cr(H_2O)_6]Cl_3$. Раствор хлорида

гексааквахрома(III) в холодной воде окрашен в фиолетовый цвет, однако при кипячении он изменяет окраску, становясь темно-зеленым. Таким образом, в зависимости от условий хлорид хрома(III) может быть выделен из раствора в виде двух изомеров с различным составом внутренней координационной сферы. В растворе оба иона находятся в равновесии:

$$[Cr(H_2O)_6]^{3+} + 2Cl^- \rightleftarrows [Cr(H_2O)_4Cl_2]^{2+} + 2H_2O$$

Положение равновесия зависит от температуры и концентрации ионов хрома. Например, при температуре 25 °С в 20%-м растворе хлорида хрома 93 % ионов хрома присутствуют в форме гексааквационов, а в 57%-м — только 60 %. Нагревание смещает равновесие вправо: при 84 °С в 57%-м растворе концентрация гексааквационов снижается до 48 %. Аналогичные равновесия имеют место и в растворах солей всех других металлов, однако их скорость настолько велика, что удается выделить только один из изомеров, образующий наиболее устойчивую кристаллическую решетку и поэтому наименее растворимый. В случае солей хрома, а также инертных комплексов других металлов (кобальта(III), родия(III), платины(II)) можно выделить все возможные изомеры по причине крайне низкой скорости изомеризации. Гидратная изомерия свойственна большинству солей хрома(III). При этом во всех случаях соли, содержащие ионы гексааквахрома(III), имеют сине-фиолетовую окраску, а соли, в которых во внутреннюю координационную сферу входят также анионы, — зеленые или красные (рис. 4.9).

Ион $[Cr(H_2O)_6]^{3+}$ поглощает свет в красной (ν_1 = 17 400 см$^{-1}$), голубой (ν_2 = = 24 500 см$^{-1}$) частях видимого спектра, а также в ближней ультрафиолетовой области (ν_3 = 37 800 см$^{-1}$) и, следовательно, имеет фиолетовую окраску, вызванную наложением двух дополнительных цветов (см. рис. 1.36). Это объясняется тем, что в октаэдрическом поле лигандов терм ^4F, соответствующий основному состоянию иона d^3, расщепляется на составляющие A_{2g} и T_{1g}. Переходам между состояниями с одинаковой мультиплетностью соответствуют три полосы в спектре поглощения (подразд. 1.2) или три электронных перехода $^4A_{2g} \rightarrow {}^4T_{2g}$, $^4A_{2g} \rightarrow {}^4T_{1g}$ и $^4A_{2g} \rightarrow {}^4T_{1g}$ с частотами ν_1, ν_2, ν_3

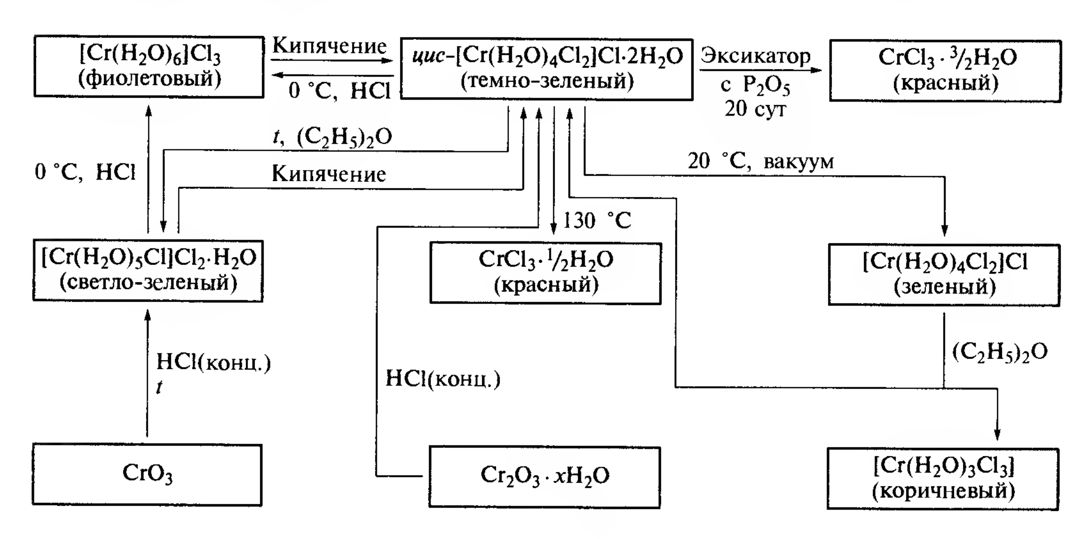


Рис. 4.9. Гидраты хлорида хрома(III)

соответственно. Ионы гексааквахрома(III) обладают дихроизмом, т.е. имеют разную окраску в проходящем (красно-фиолетовые) и отраженном (сине-фиолетовые) свете.

Нитрат хрома(III) $Cr(NO_3)_3 \cdot 9H_2O$, образующийся при растворении гидроксида в азотной кислоте, представляет собой призматические красно-фиолетовые кристаллы. При кипячении фиолетовый раствор нитрата хрома(III) становится зеленым, однако при охлаждении прежняя окраска возвращается. Безводный нитрат хрома(III) получают взаимодействием гексакарбонила хрома с азотным ангидридом. При действии на растворы солей хрома гидрофосфатом натрия образуется фиолетовый осадок ортофосфата $CrPO_4 \cdot 6H_2O$, который под действием соды или щелочи превращается в зеленую осно́вную соль. При нагревании гексагидрат постепенно обезвоживается, переходя в зеленый дигидрат $CrPO_4 \cdot 2H_2O$, а затем в черный порошок $CrPO_4$, нерастворимый даже в царской водке и устойчивый вплоть до 1 800 °C. При сплавлении с метафосфорной кислотой он превращается в зеленый метафосфат $Cr(PO_3)_3$, также очень устойчивый. Среди сульфатов хрома(III) известны гидраты с фиолетовой и зеленой окраской. Фиолетовая соль $[Cr(H_2O)_6]_2(SO_4)_3 \cdot 6H_2O$ может быть получена при взаимодействии гидроксида хрома(III) с серной кислотой, при восстановлении хромового ангидрида этанолом в сернокислой среде, при обработке хлорида гексааквахрома(III) концентрированной серной кислотой.

При кипячении растворы сульфатов приобретают зеленую окраску, и из них могут быть выделены соли, в которых сульфат входит во внутреннюю координационную сферу, например $[Cr_2(H_2O)_4(SO_4)](SO_4)_2 \cdot H_2O$, $Cr_2(H_2O)_3(SO_4)_3$. При дальнейшем обезвоживании (нагревание до 400 °C или в токе CO_2 до 280 °C) они переходят в розовый безводный сульфат $Cr_2(SO_4)_3$, растворимый в воде только в присутствии ионов хрома(II). Известны кислые $Cr(SO_4)(HSO_4)(H_2O)_7$, $Cr_4(SO_4)_5(HSO_4)_2(H_2O)_{24}$ и осно́вные $Cr(OH)SO_4 \cdot H_2O$ соли.

При действии на свежеосажденный гидроксид хрома(III) щавелевой кислотой, при восстановлении хромового ангидрида щавелевой кислотой или при взаимодействии солей хрома(III) с растворимыми оксалатами образуются гидраты оксалата хрома(III) $Cr_2(C_2O_4)_3 \cdot nH_2O$, цвет, строение и растворимость которых зависят от гидратного состава. Гексагидрат $Cr_2(C_2O_4)_3 \cdot 6H_2O$ представляет собой темно-красные, очень гигроскопичные кристаллы, хорошо растворимые не только в воде, но и в спирте и эфире. Их получают восстановлением хромового ангидрида щавелевой кислотой, взятой в избытке. При нагревании до 125 °C это вещество теряет воду, превращаясь в нерастворимый зеленый порошок. В избытке оксалат-ионов образуются оксалатные комплексы, например $K_3[Cr(C_2O_4)_3]$ ($pK_{уст} = -15{,}4$). Калиевую соль обычно получают восстановлением дихромата калия смесью щавелевой кислоты и оксалата калия:

$$K_2Cr_2O_7 + 2K_2C_2O_4 + 7H_2C_2O_4 = 2K_3[Cr(C_2O_4)_3] + 6CO_2\uparrow + 7H_2O$$

При охлаждении из раствора соль выделяется в виде темно-зеленых, почти черных кристаллов, в тонком слое на просвет кажущихся фиолетовыми. Способность вещества обладать разной окраской в отраженном и проходящем свете называют *дихроизмом*. *Трис*-(оксалато)хромат(III)-ион образует оптические изомеры, но выделяющиеся кристаллы оптически неактивны, так как представляют собой рацемическую смесь. Ее удается разделить на D- и L-изомеры дробной кристаллизацией солей с объемными оптически активными катионами, например стрихнином или $[Ni(phen)_3]^{2+}$.

При восстановлении дихромата калия щавелевой кислотой в молярном отношении 1 : 7 образуется темно-красный раствор, из которого кристаллизуются пурпурно-красные кристаллы *транс*-изомера:

$$K_2Cr_2O_7 + 7H_2C_2O_4 = 2K[Cr(C_2O_4)_2(H_2O)_2] + 6CO_2\uparrow + 3H_2O$$

В растворе *цис*- и *транс*-формы существуют в равновесии, которое в слабокислых растворах смещено в сторону *цис*-изомера:

$$цис\text{-}[Cr(C_2O_4)_2(H_2O)_2]^- \rightleftarrows транс\text{-}[Cr(C_2O_4)_2(H_2O)_2]^-;\ K = 0{,}17\ (pH\ 3-4).$$

В то же время состав выделяющейся твердой фазы соответствует *транс*-форме — она плохо растворима в воде и легко выпадает в осадок. Калиевая соль *цис*-изомера лилового цвета обладает прекрасной растворимостью. Она может быть получена при медленном охлаждении концентрированного раствора или при проведении синтеза в предельно малом количестве воды. При длительном хранении или при нагревании растворы *бис*-(оксалато)хроматов меняют цвет, становясь сине-зелеными, из них кристаллизуются *трис*-(оксалато)хроматы. При обработке $K[Cr(C_2O_4)_2(H_2O)_2]$ водным раствором аммиака одна из молекул воды замещается на гидроксигруппу, а в избытке щелочи образуются дигидроксокомплексы $K_3[Cr(C_2O_4)_2(OH)_2]$. Все они существуют в форме *цис*- и *транс*-изомеров.

Среди солей хрома(III) большое распространение имеют квасцы — двойные сульфаты хрома(III) и щелочных металлов. Хромокалиевые квасцы $KCr(SO_4)_2 \cdot 12H_2O$ наряду с алюмокалиевыми находят применение при дублении кож, в качестве протравы при крашении тканей. Исходным веществом для их получения служит дихромат калия. При восстановлении сернистым газом или этиловым спиртом раствора этой соли, подкисленного серной кислотой, образуется фиолетовый раствор, из которого при охлаждении выделяются темно-фиолетовые кристаллы хромокалиевых квасцов:

$$K_2Cr_2O_7 + 3SO_2 + H_2SO_4 + 23H_2O = 2KCr(SO_4)_2 \cdot 12H_2O\downarrow$$

$$K_2Cr_2O_7 + 3C_2H_5OH + 4H_2SO_4 + 17H_2O = 2KCr(SO_4)_2 \cdot 12H_2O\downarrow + 3CH_3CHO$$

В квасцах содержатся ионы гексааквахрома $[Cr(H_2O)_6]^{3+}$, которые и придают им фиолетовую окраску. При кипячении раствора квасцов фиолетовая окраска сменяется зеленой и при охлаждении раствора не восстанавливается, а pH раствора понижается. Все это свидетельствует о том, что замещение координированных молекул воды на анионы кислотных остатков может сопровождаться процессами гидролиза. На первой стадии происходит депротонирование координированной молекулы воды:

$$\underset{\text{(фиолетовый)}}{[Cr(H_2O)_6]^{3+}} + H_2O \rightleftarrows \underset{\text{(серо-сиреневый)}}{[Cr(H_2O)_5(OH)]^{2+}} + H_3O^+$$

В случае иона гексааквахрома(III) константа равновесия этого процесса при температуре 25 °С равна $1{,}6 \cdot 10^{-4}$, т.е. гексааквaион оказывается такой же сильной кислотой, как муравьиная, и на порядок сильнее, чем уксусная. По этой причине водные растворы солей хрома(III) с анионами сильных кислот сильно кислые, что препятствует дальнейшему гидролизу. При кипя-

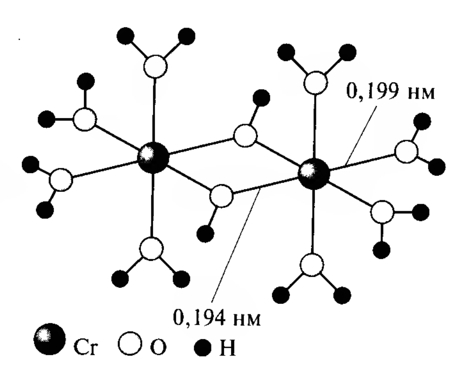


Рис. 4.10. Строение биядерного гидроксокомплекса $[Cr_2(OH)_2(H_2O)_8]^{4+}$

чении растворов гидролиз усиливается: ионы $[Cr(H_2O)_5(OH)]^{2+}$ посредством мостиковых OH-групп объединяются друг с другом в полиядерные частицы, которые захватывают анионы кислотных остатков, находящиеся в растворе (рис. 4.10). Это может быть представлено следующими равновесиями:

$$2[Cr(H_2O)_5(OH)]^{2+} \rightleftarrows \left[(H_2O)_4Cr\begin{matrix} \overset{H}{O} \\ \underset{H}{O} \end{matrix}Cr(H_2O)_4\right]^{4+} + 2H_2O$$

$$\left[(H_2O)_4Cr\begin{matrix} \overset{H}{O} \\ \underset{H}{O} \end{matrix}Cr(H_2O)_4\right]^{4+} \xrightleftharpoons[]{+\,[Cr(H_2O)_5OH]^{2+},\ 2SO_4^{2-}} \left[\begin{matrix} & H\text{–}O & Cr(H_2O)_3 \\ (OH_2)_3Cr & \text{–}O\text{–}S(=O)_2\text{–}O\text{–} & O\text{–}H \\ H\text{–}O & & Cr(SO_4)(H_2O) \end{matrix}\right]^{2+} + 6H_2O$$

Продуктами гидролиза хромокалиевых квасцов являются двойные осно́вные сульфаты хрома(III) и калия, например $KCr_3(SO_4)_2(OH)_6$, изоструктурный минералу алуниту, образующийся при гидролизе алюмокалиевых квасцов, а в природе формирующийся в вулканических областях при воздействии сернокислотных растворов на калиевые полевые шпаты. В нем атом металла(III) находится в центре октаэдра, образованного атомами кислорода сульфатных групп и молекул воды (рис. 4.11). По донорной активности по отношению к катиону Cr^{3+} анионы располагаются в следующий ряд:

$$ClO_4^- < NO_3^- < Cl^- < SO_4^{2-} < HCOO^- < CH_3COO^- < C_2O_4^{2-}$$

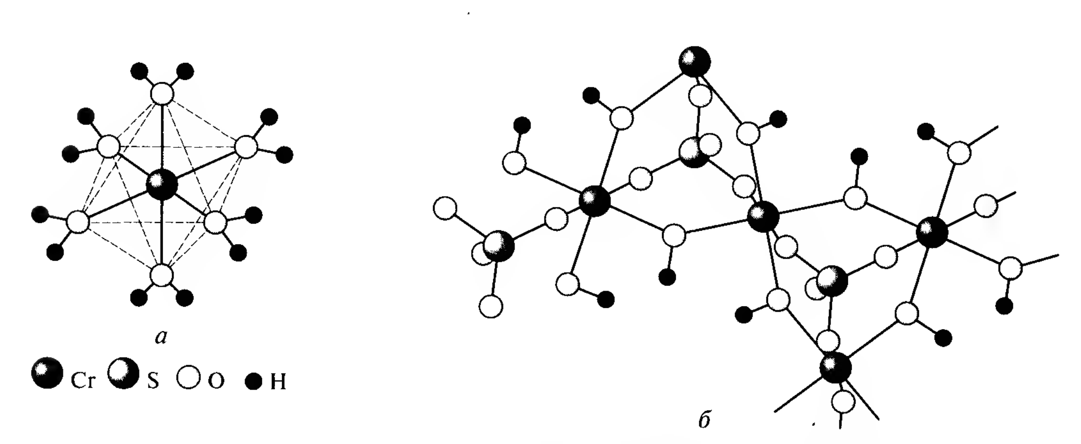


Рис. 4.11. Координационное окружение атома хрома в хромокалиевых квасцах (*а*) и продукте их гидролиза (*б*)

При гидролизе перхлората хрома(III) в растворе присутствуют катионы, в состав которых не входят перхлоратные группы:

$$3Cr^{3+} + 4H_2O = [Cr_3(OH)_4]^{5+} + 4H^+;\ pK = 8{,}7;$$

$$4Cr^{3+} + 6H_2O = [Cr_4(OH)_6]^{6+} + 6H^+;\ pK = 13{,}9.$$

На основании спектральных данных высказаны предположения* о наличии в растворах еще более сложных катионов вплоть до $[Cr_{12}(OH)_{28}(H_2O)_{12}]^{8+}$. Обратите внимание, что в механизме гидролиза трехзарядных катионов металлов есть много общего. Разный состав гидроксокомплексов хрома и алюминия вызван тем, что Al^{+3} способен образовывать тетраэдры $[MO_4]$, а Cr^{+3} — нет.

Добавление щелочных реагентов ($NH_3 \cdot H_2O$, Na_2CO_3, NaOH) сильно ускоряет процесс гидролиза и приводит к выделению грязно-фиолетового осадка гидратированного оксида $Cr_2O_3 \cdot xH_2O$, называемого иногда «гидроксидом хрома(III)». Чтобы получить хорошо сформированный осадок, осадитель надо добавлять постепенно при сильном перемешивании раствора.

Первоначально образующийся продукт отвечает составу $Cr(H_2O)_3(OH)_3$ и представляет собой полимер, состоящий из октаэдров $Cr(H_2O)(OH)_5$, соединенных общими ребрами в цепи:

```
     H2O   H2O   H2O   H2O
      |  H  |  H  |  H  |
      |  |  |  |  |  |  |
      |  O  |  O  |  O  |
   ...\ |↙ \ |↙ \ |↙ \ | /...
       Cr    Cr    Cr    Cr
   .../ | \↗ | \↗ | \↗ | \...
      |  O  |  O  |  O  |
     OH| OH|  OH|  OH
        H     H     H
```

Две трети молекул воды, содержащихся в этом веществе, являются внешнесферными, не связанными с атомами хрома**. При стоянии осадок гидроксида подвергается старению, заключающемуся в постепенной дегидратации за счет превращения гидроксимостиков в оксомостики. На первой стадии гидроксид теряет внешнесферную воду, приобретая состав $Cr(OH)_3$, соответствующий структуре гидраргилита (см. т. 2, гл. 4). С течением времени он переходит в зеленый порошок оксогидроксида CrOOH со слоистой структурой (пигмент «хромовый зеленый» или «изумрудный зеленый»). Полное обезвоживание происходит при температуре 430 °С.

Таким образом, из водных растворов нельзя получить соли хрома(III) с анионами слабых кислот, например $Cr_2(CO_3)_3$, Cr_2S_3 и т.д. Действительно, взаимодействие кислых растворов солей хрома(III) и щелочных растворов карбоната, или сульфида, или сульфита натрия приводит к взаимному усилению гидролиза и выпадению осадка гидроксида:

$$2CrCl_3 + 3Na_2CO_3 + 3H_2O = 2Cr(OH)_3\downarrow + 3CO_2\uparrow + 6NaCl$$

Карбонат хрома(III) неизвестен. Природный минерал барбертонит представляет собой основный карбонат хрома(III)-магния $Mg_6Cr_2(CO_3)(OH)_{16} \cdot 4H_2O$.

---

* *Drlijaca L. Spiccia* // Polyhedron. — 1996. — V. 15. — P. 2875; *Bradley S. M., Howe R. F., Kydd R. A.* // J. Chem. Soc. Dalton Trans. — 1993. — P. 2415.

** Если осаждение вести из растворов солей хрома(III), окрашенных в зеленый цвет, образуется грязно-зеленый осадок гидроксида, содержащий также анионы солей, присутствующих в растворе и координированных атомами хрома.

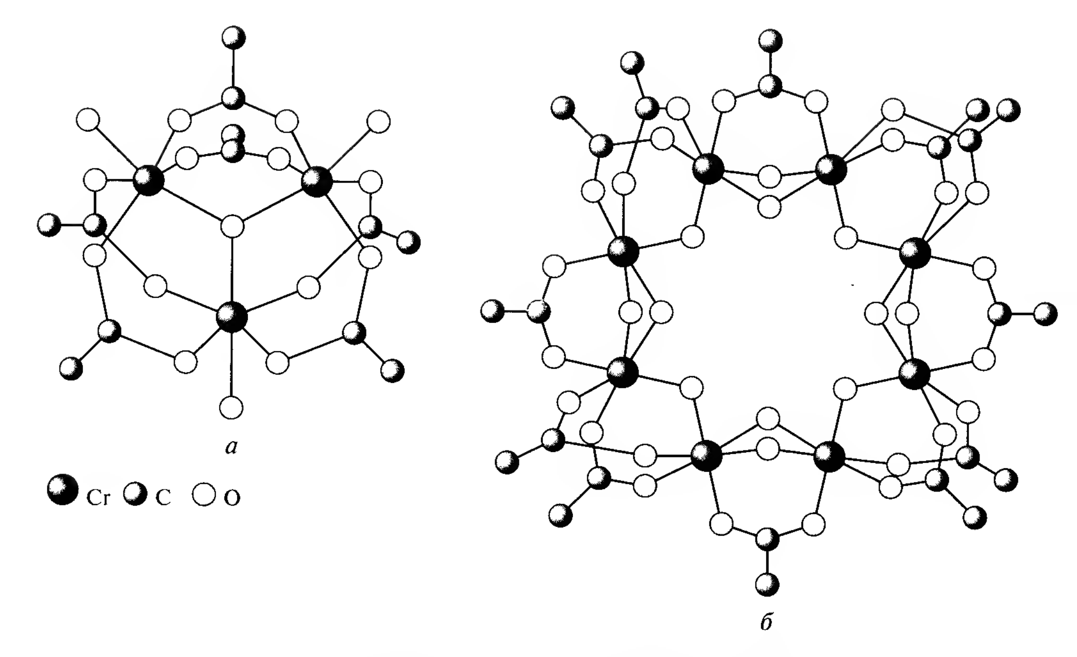


Рис. 4.12. Оксо- и гидроксоацетаты хрома(III):
а — $[Cr_3O(CH_3COO)_6(H_2O)_3]^+$ в тетрафенилборате; *б* — $Cr_8(OH)_{12}(CH_3COO)_{12}$ (атомы водорода не показаны)

При смешении растворов солей хрома(III) и растворимых силикатов образуются зеленые осадки переменного состава, содержащие некоторое количество силикат-ионов. Средние силикаты хрома(III) неизвестны, хотя их двойные соли встречаются в природе в виде минералов, например риландит $(Cr, Al)_6SiO_{11} \cdot 5H_2O$. Один из гранатов — уваровит, названный в честь президента Российской академии наук графа С. С. Уварова, представляет собой силикат хрома(III)-кальция $Ca_3Cr_2(SiO_4)_3$. В отличие от альмандина или пиропа этот камень имеет ярко-зеленый цвет. Известен американский патент* на синтез гидрата силиката хрома состава $Cr_2O_3 \cdot SiO_2 \cdot H_2O$.

При действии на растворы солей хрома(III) ацетатом натрия образуются зеленые растворы, содержащие циклические трехъядерные оксоацетат-ионы, построенные аналогично оксоацетатам других трехвалентных металлов (рис. 4.12, *а*). В твердом виде выделен оксоацетат $[Cr_3O(CH_3COO)_6(H_2O)_3](CH_3COO)$ — темно-зеленые призматические кристаллы, хорошо растворимые в воде. Аналогичное строение имеют и другие карбоксилаты. В их молекулах наиболее лабильна координированная вода, которая при перекристаллизации соли из донорного растворителя может быть заменена на растворитель — пиридин или диметилсульфоксид. Структура комплекса при этом сохраняется. При окислении смеси ацетата хрома(II) и ацетатов некоторых других двухвалентных металлов (M = Mn, Co) в пиридине были получены кристаллы оксоацетатов, смешанных по металлу**.

Известны также другие типы оксо- и гидроксоацетатов, например состава $[Cr_3(OH)_2(CH_3COO)_6](CH_3COO)$, $Cr_{12}O_9(OH)_3(CH_3COO)_{15}$, $Cr_8(OH)_{12}(CH_3COO)_{12}$; последний выделяется в виде темно-фиолетовых кристаллов при длительном кипячении водного раствора $[Cr_3O(CH_3COO)_6(H_2O)_3](CH_3COO)$***. Циклические молекулы октамера

* Патент 4740651 США. 1988.
** *Cannon R. D.* // J. Chem. Soc. Dalton Trans. — 1993. — P. 2005.
*** *Eshel M., Bino A., Felner I. et al.* // Inorg. Chem. — 2000. — V. 39. — P. 1376.

образованы восемью атомами хрома, соединенными друг с другом мостиковыми гидроксилами и ацетатными группами (рис. 4.12, *б*).

Сине-фиолетовые кристаллы средней соли $Cr(CH_3COO)_3 \cdot 6H_2O$ кристаллизуются из фиолетового раствора, полученного растворением свежеосажденного гидроксида хрома(III) в ледяной уксусной кислоте.

При нагревании хромокалиевых квасцов с избытком роданида калия и последующем упаривании раствора образуется темно-красная кристаллическая масса, содержащая гексароданохромат(III) калия $K_3[Cr(NCS)_6]$. После перекристаллизации из спирта (растворимость 106 г в 100 г спирта при температуре 20 °С) это вещество выделяется в виде красно-фиолетовых кристаллов, в проходящем свете кажущихся гранатовыми. Спектральными методами доказано, что роданид-ионы связаны с металлом-комплексообразователем посредством атомов азота. Под действием жидкого аммиака происходит замещение двух тиоцианатных лигандов и образуется *транс*-тетрароданодиамминхромат(III) аммония $NH_4[Cr(NCS)_4(NH_3)_2]$ — соль Рейнеке. Она представляет собой блестящие рубиново-красные кристаллы, хорошо растворимые в воде и спирте. С крупными катионами соль Рейнеке дает кристаллические осадки, поэтому ее используют для выделения аминов, аминокислот и оснований из смесей. Удобным препаративным методом получения этой соли является спекание порошков дихромата аммония и роданида аммония. Действием на концентрированный водный раствор соли Рейнеке соляной кислотой получают кислоту Рейнеке $H[Cr(NCS)_4(NH_3)_2]$. Ее удается выделить из раствора путем экстракции эфиром с последующим испарением эфирной вытяжки. Это вещество образует красные чешуйчатые кристаллы, хорошо растворимые в воде, спирте, ацетоне.

Взаимодействием гексароданохромата(III) с пентааммиакатом кобальта(III) синтезируют гетеробиметаллические комплексы, в которых атомы двух металлов связаны мостиковой тиоцианатной группой:

$$K_3[Cr(NCS)_6] + [Co(NH_3)_5(H_2O)](ClO_4)_3 =$$
$$= 3KClO_4 + [(NCS)_5Cr{-}NCS{-}Co(NH_3)_5] + H_2O$$

Гидроксид хрома амфотерен — он растворяется как в растворах кислот ($K_b = 10^{-10}$):

$$Cr(OH)_3 + 3H^+ + 3H_2O = [Cr(H_2O)_6]^{3+}$$

так и щелочей ($K_a = 10^{-16}$):

$$Cr(OH)_3 + 3OH^- = [Cr(OH)_6]^{3-}$$

Быстрее всего происходит растворение свежеосажденного гидроксида; полное осаждение возможно в интервале pH 7—10*. Образующиеся при растворении гидроксида в едких щелочах изумрудно-зеленые растворы содержат анионы $[Cr(OH)_6]^{3-}$, со временем из растворов кристаллизуются гидроксокомплексы, например гексагидроксохромат(III) натрия $Na_3[Cr(OH)_6]$. У гидроксида хрома(III) осно́вные свойства выражены сильнее кислотных, поэтому при кипячении разбавленные растворы гидроксохроматов полностью гидролизуются, и из них выпадает осадок гидроксида хрома(III). В этом состоит их отличие от алюминатов. Однако удобнее всего растворы хроматов(III) разрушать, пропуская через них сероводород или углекислый газ:

$$2Na_3[Cr(OH)_6] + 3CO_2 = 2Cr(OH)_3\downarrow + 3Na_2CO_3 + 3H_2O$$

---

* *Rai D., Sass B. M., Moore D. A.* // Inorg. Chem. — 1987. — V. 26. — P. 345.

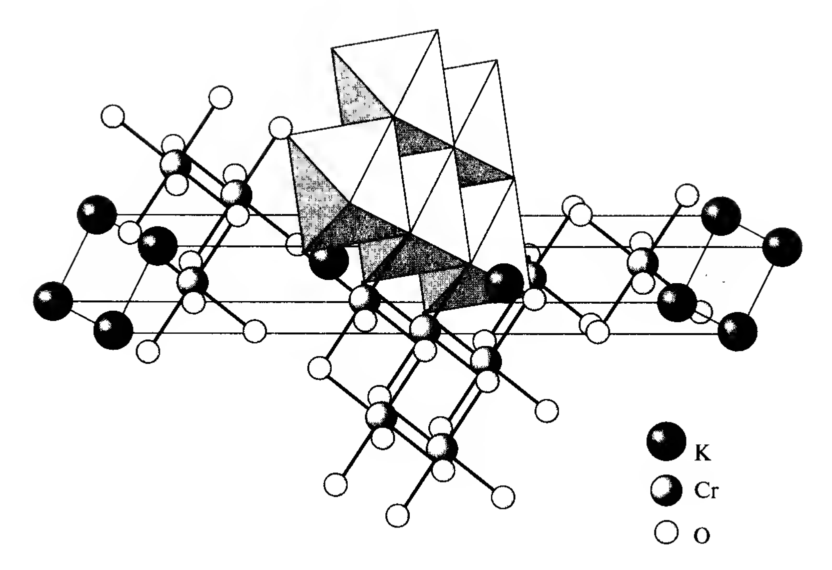


Рис. 4.13. Строение хромита $KCrO_2$ (атомы кислорода расположены в вершинах октаэдров)

При этом за счет постепенного подкисления образуется кристаллический хорошо сформированный осадок гидроксида.

При медленном охлаждении горячего насыщенного раствора гидроксида хрома(III) в 50%-м растворе NaOH получены зеленые пластинчатые кристаллы состава $Na_4[Cr(OH)_6](OH)\cdot 3H_2O$. В присутствии анионов кристаллизуются смешанные соли, например $Na_4[Cr(OH)_6]Cl$, $Na_4[Cr(OH)_6](S_2)_{1/2}$*.

Сплавлением оксида хрома(III) с щелочами, карбонатами или оксидами получают хромиты, или оксохроматы(III), представляющие собой сложные или смешанные оксиды. Хромиты щелочных металлов $MCrO_2$ состоят из октаэдров $[CrO_6]$, объединенных общими ребрами в единый каркас, в пустотах которого расположены ионы щелочного металла (рис. 4.13). Многие хромиты двухвалентных металлов $M^{II}(CrO_2)_2$ имеют структуру шпинели (см. рис. 1.21). В них атомы M(II) находятся в тетраэдрическом, а атомы Cr(III) — в октаэдрическом окружении атомов кислорода. Такое строение имеет и природный минерал хрома — хромистый железняк $FeCr_2O_4$.

Соединения хрома(III) устойчивы в водных растворах как к окислению, так и к восстановлению. В кислой среде под действием сильных восстановителей и в отсутствие воздуха они превращаются в соли хрома(II). Электродный потенциал пары Cr(VI)/Cr(III) имеет наибольшее значение в кислой среде, поэтому окисление солей хрома(III) до хроматов проще осуществить в присутствии щелочи. При проведении реакции в щелочных водных растворах в качестве окислителей используют хлор, бром, гипохлорит натрия, пероксид водорода, оксид свинца(IV):

$$2Cr(OH)_3 + 3Br_2 + 10NaOH = 2Na_2CrO_4 + 6NaBr + 8H_2O$$

$$2Cr(OH)_3 + 3H_2O_2 + 2Ba(OH)_2 = 2BaCrO_4\downarrow + 8H_2O$$

---

* *Hinz D.* // Z. Anorg. Allg. Chem. — 2000. — Bd. 626. — S. 1004.

в нейтральной или слабокислой средах — свежеосажденный оксид марганца(IV):

$$Cr_2(SO_4)_3 + 3MnO_2 + 2H_2O = 2H_2CrO_4 + 3MnSO_4$$

в кислой среде — висмутат натрия, перманганат калия, бертолетову соль, персульфаты в присутствии катионов серебра:

$$2Cr(NO_3)_3 + 3NaBiO_3 + 4HNO_3 = Na_2Cr_2O_7 + 3Bi(NO_3)_3 + NaNO_3 + 2H_2O$$

$$Cr_2(SO_4)_3 + 3Na_2S_2O_8 + 7H_2O \xrightarrow{Ag^+} Na_2Cr_2O_7 + 7H_2SO_4 + 2Na_2SO_4$$

при сплавлении оксида хрома(III) — пероксиды щелочных металлов, нитраты, хлораты, кислород:

$$2Cr_2O_3 + 4Na_2O_2 + O_2 \overset{t}{=} 4Na_2CrO_4$$

$$Cr_2O_3 + KClO_3 + 2K_2CO_3 \overset{t}{=} 2K_2CrO_4 + 2CO_2\uparrow + KCl$$

Процесс окисления происходит через стадии образования хромат(IV)- и хромат(V)-ионов.

При взаимодействии нитрата хрома(III) с белильной известью, взятой в недостатке, или при восстановлении хромата калия кипящим раствором тиосульфата натрия, сероводородом или этиловым спиртом в отсутствие минеральных кислот образуются коричневые осадки хроматов хрома(III) переменного состава $(CrOH)CrO_4 \cdot xH_2O$. Строение их неизвестно. При добавлении избытка реагента (окислителя или восстановителя) содержащийся в них хром полностью переходит в одну из степеней окисления: +3 или +6. Так, дальнейшее пропускание сероводорода через щелочной раствор хромата калия приводит к изменению цвета осадка из бурого в грязно-зеленый, характерный для гидроксида хрома(III). Имеются сведения о том, что из водного раствора, полученного взаимодействием дихромата калия с пероксидом водорода после экстракции пероксида хрома в эфирный слой, может быть выделен коричневый осадок Cr_5O_{12}, представляющий собой хромат хрома(III). Строение этого вещества рассмотрено вместе с другими оксидами хрома.

Соединения хрома(III) инертны, т.е. реакции замещения в их растворах протекают с низкой скоростью. Инертные комплексы не удается синтезировать по реакциям обмена в водных растворах. Например, даже при сильном избытке концентрированного раствора аммиака, прилитого к свежеосажденному гидроксиду хрома(III), образуется лишь незначительное количество гексаммиаката. Для получения инертных комплексов либо используют очень большой избыток лиганда, что, например, достигается проведением реакции аминирования непосредственно в жидком аммиаке:

$$CrCl_3 + 6NH_3(ж.) \xrightarrow{NaNH_2} [Cr(NH_3)_6]Cl_3$$

либо проводят окислительно-восстановительную реакцию, скорость которой практически не зависит от скорости обмена лигандов, а определяется механизмом электронного переноса. Так, для синтеза гексаамминката хрома(III) сначала получают ион $[Cr(NH_3)_6]^{2+}$. Будучи лабильным он легко образуется при действии избытка аммиака на раствор хлорида хрома(II). В аммиачном

буфере, который создают, добавляя твердый хлорид аммония, ион гексаамминхрома(II) постепенно восстанавливает водород воды или иона аммония, превращаясь в аммиакат хрома(III):

$$2[Cr(NH_3)_6]Cl_2 + 2NH_4Cl = 2[Cr(NH_3)_6]Cl_3 + 2NH_3 + H_2\uparrow$$

Хлорид аммония служит также источником хлорид-ионов, необходимых для формирования осадка трихлорида.

Комплекс $[Cr(NH_3)_6]Cl_3$ называют лютеохромхлоридом из-за его желтой окраски (лат. *lutus* — желтый). Изомерный ему карминово-красный хлорид хлоропентаамминхрома(III) $[Cr(NH_3)_5Cl]Cl_2$ («пурпуреохромхлорид») образуется при взаимодействии хлорида хрома с жидким аммиаком в отсутствие катализатора — амида натрия, а также при кипячении родохромхлорида $[(NH_3)_5Cr(OH)Cr(NH_3)_5]Cl_5$ с соляной кислотой (рис. 4.14):

$$[(NH_3)_5Cr(OH)Cr(NH_3)_5]Cl_5 + HCl = 2[Cr(NH_3)_5Cl]Cl_2 + H_2O$$

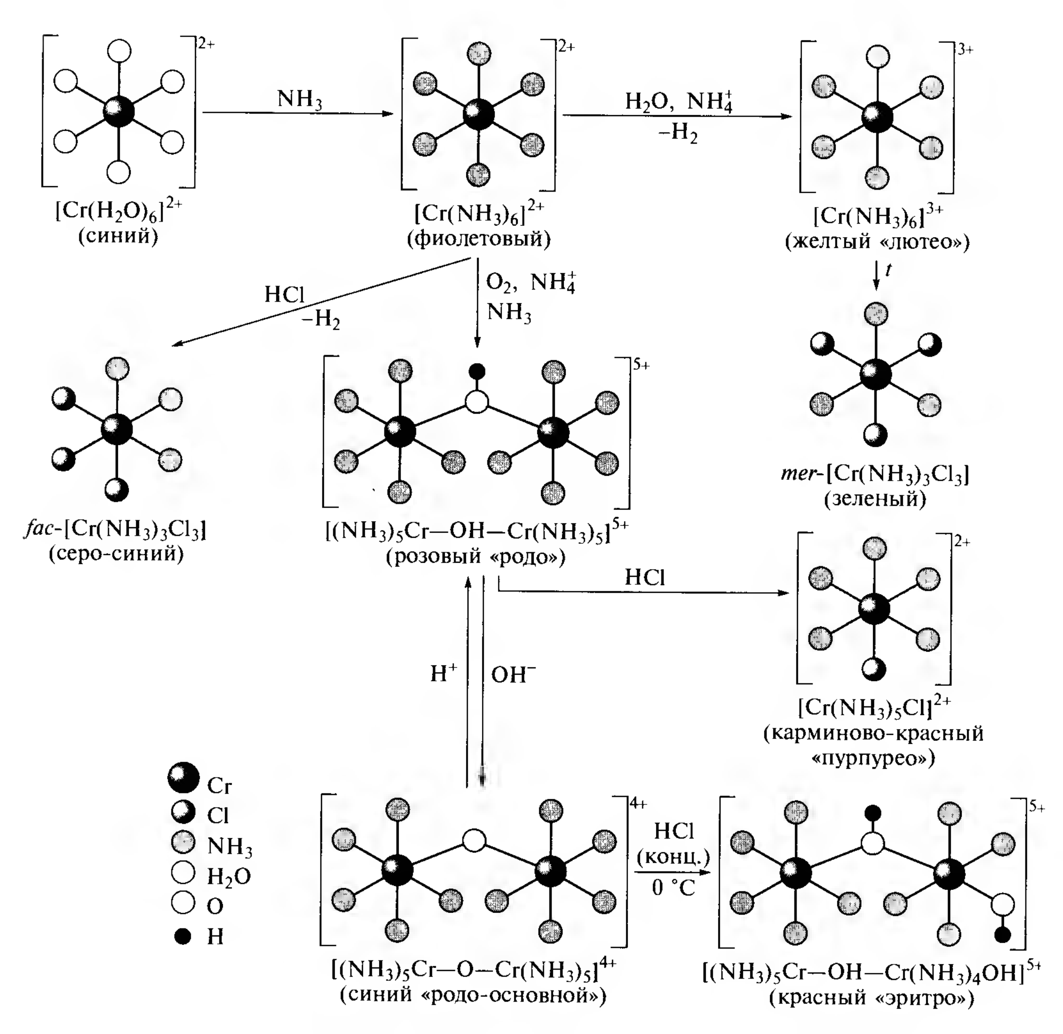


Рис. 4.14. Схема превращений различных аммиакатов хрома(III)

Розовый осадок родохромхлорида (греч. ῥόδος — роза) получают окислением аммиаката хрома(II) кислородом воздуха:

$$4[Cr(NH_3)_6]Cl_2 + O_2 + 2NH_4Cl = 2[(NH_3)_5Cr(OH)Cr(NH_3)_5]Cl_5\downarrow + 6NH_3$$

В присутствии щелочи мостиковая гидроксогруппа депротонируется, это сопровождается изменением окраски на ярко-синюю вследствие образования «основной родосоли» $[(NH_3)_5Cr—O—Cr(NH_3)_5]Cl_4$. Эффективный магнитный момент (μ) этого вещества (1,3 м. Б.) необычайно низок для соединения, содержащего шесть неспаренных электронов, что свидетельствует об антиферромагнитном взаимодействии двух атомов хрома через *p*-орбитали атома кислорода посредством $d_\pi—p_\pi—d_\pi$-связывания. Известны и более сложные гидроксоаммиакаты хрома(III); например, родозохромхлорид $[Cr_4(OH)_6(NH_3)_{12}]Cl_6$, в котором атомы хрома соединены друг с другом в цикл мостиковыми гидроксильными группами*.

Гекса- и пентаамминные комплексы хрома(III) очень устойчивы к действию кислот. Так, при кипячении лютеохромхлорида с концентрированной азотной кислотой внутренняя координационная сфера не претерпевает никаких изменений, образуется лютеохромнитрат $[Cr(NH_3)_6](NO_3)_3$. Такая высокая устойчивость аммиакатов имеет кинетическую природу — она связана с тем, что атом азота, координирующий металл, не имеет свободных электронных пар и не способен образовывать устойчивые интермедиаты. В гексааквакомплексе хрома(III) каждая молекула воды содержит по одной паре электронов, не участвующих в образовании связей, что и обусловливает более высокую реакционную способность этой частицы.

При термическом разложении хлорида гексаамминхрома(III) образуется порошок *mer*-$[Cr(NH_3)_3Cl_3]$. Граневый изомер *fac*-$[Cr(NH_3)_3Cl_3]$ может быть выделен при насыщении водного раствора аммиаката хрома(II) хлороводородом или при действии на пероксохромат аммония $(NH_4)_3CrO_4$ концентрированной соляной кислотой. *Цис*- и *транс*-изомеры хлорида дихлоротетраамминхрома $[Cr(NH_3)_4Cl_2]Cl$ получают косвенным путем, в основном по реакциям обмена**.

Соединения молибдена(III). В отличие от хрома соединения молибдена(III) гораздо менее устойчивы, а вольфрама(III) практически неизвестны. Так, молибден в противоположность хрому не образует простых солей, а акваионы $[Mo(H_2O)_6]^{3+}$ известны лишь в растворах, полученных при кислотном гидролизе комплексных соединений. Они имеют бледно-желтую окраску. Простейшим способом приготовления такого раствора служит растворение гексахлоромолибдата(III) калия $K_3[MoCl_6]$ или пентахлороаквамолибдата(III) аммония $(NH_4)_2[Mo(H_2O)Cl_5]$ в воде, подкисленной хлорной или трифторметансульфокислотой (их анионы почти не проявляют донорных свойств) с последующим отделением хлорид-ионов на анионите. При помощи сульфата цезия из такого раствора удалось выделить светло-желтые кристаллы цезиймолибденовых квасцов $CsMo(SO_4)_2 \cdot 12H_2O$. Содержащиеся в них ионы $[Mo(H_2O)_6]^{3+}$ имеют три неспаренных электрона (μ = 3,69 м. Б.) и подобно ионам $[Cr(H_2O)_6]^{3+}$ представляют собой правильный октаэдр с длиной связи Mo—O 0,209 нм***. На воздухе кристаллы квасцов буреют из-за окисления молибдена.

Концентрированные (примерно 0,5 М) растворы $[Mo(H_2O)_6]^{3+}$ удалось получить растворением формиатного комплекса $Na_3[Mo(HCOO)_6]$, образующегося при взаимодействии пентахлороаквамолибдата(III) аммония с формиатом натрия в растворе

---

* *Güdel H. U., Hauser U., Furrer A.* // Inorg. Chem. — 1979. — V. 18. — P. 2830.

** *Jackson W. G., Vowles P. D., Fee W. W.* // Inorg. Chim. Acta. — 1976. — V. 19. — P. 221.

*** *Beattie J. K., Best S. P., Skelton B. W., White A. H.* // J. Chem. Soc. Dalton Trans. — 1981. — P. 2105.

муравьиной кислоты*. Подобно другим трехзарядным катионам ионы гексааквамолибдена претерпевают гидролиз. Имеются сведения о существовании димеров с мостиковыми OH-группами или атомом кислорода и тройной связью металл—металл: $[Mo_2(OH)_2(H_2O)_8]^{4+}$, $[Mo_2O(H_2O)_{10}]^{4+}$. Хотя процесс гидролиза сопровождается изменением окраски с бледно-желтой на зеленую, на него накладываются окислительно-восстановительные реакции, что затрудняет изучение. Акваионы молибдена(III) — сильные восстановители. Среди солей Mo(III) известен метафосфат $Mo(PO_3)_3$, построенный из бесконечных цепей октаэдров $[MoO_6]$ и фосфоркислородных тетраэдров.

Исходными веществами для синтеза большинства координационных соединений молибдена(III) служат хлоридные комплексы, образующиеся при восстановлении молибдатов водородом в момент выделения или электролитически:

$$2Na_2MoO_4 + 22HCl + 3Zn = 2H_3[MoCl_6] + 3ZnCl_2 + 4NaCl + 8H_2O$$

Если реакцию вести в среде концентрированной соляной кислоты, то образуется комплекс $[MoCl_6]^{3-}$, легко кристаллизующийся в форме розовой калийной соли K_3MoCl_6. Это вещество устойчиво при хранении в сухой атмосфере, но на влажном воздухе подвергается гидролизу и окислению. Введением бидентатных азотдонорных лигандов — *орто*-фенантролина (phen) и α,α'-бипиридила (bipy) получают комплексы $[Mo(phen)_3]Cl_3$ и $[Mo(bipy)_3]Cl_3$, более устойчивые к окислению, чем анион $[MoCl_6]^{3-}$. Стабилизирующее действие лигандов на центральный атом объясняется их способностью акцептировать электроны молибдена. Смешение горячих растворов $K_3[MoCl_6]$ и роданида калия после охлаждения приводит к выделению оранжево-красных кристаллов роданидного комплекса $K_3[Mo(NCS)_6]\cdot 4H_2O$, а при взаимодействии с цианидом калия образуется цианидный комплекс $K_4[Mo(CN)_7]\cdot 2H_2O$ черного цвета. Низкий магнитный момент этого соединения (1,75 м. Б.) обусловлен спариванием двух из трех d-электронов, находящихся на t_{2g}-орбиталях.

Действием ацетилацетона на $[MoCl_5]^{3-}$ получен легко сублимирующийся $Mo(acac)_3$, который в отличие от $Cr(acac)_3$ легко окисляется на воздухе до соединений Mo(V). Среди комплексных соединений молибдена есть и биядерные кластеры, напоминающие по строению ацетат хрома(II), но содержащие тройную связь молибден—молибден. Например, в красном гидрофосфатном комплексе $Cs_2[Mo_2(HPO_4)_4(H_2O)_2]$ фосфатные группы выполняют роль мостиковых лигандов; длина связи Mo—Mo 0,2231 нм**. Благодаря тройной связи металл—металл это соединение устойчиво на воздухе. Кластерные ионы известны и среди сульфатных комплексов, образующихся из молибденовых квасцов при их дегидратации. В соединении $K_2[Mo_2(SO_4)_4]\cdot 2{,}5H_2O$ атомы молибдена, как и в фосфате, связаны попарно (Mo—Mo 0,211 нм). При хранении на воздухе цвет вещества становится синим за счет окисления одного атома молибдена: $K_3[Mo_2(SO_4)_4]\cdot 3H_2O$ (Mo—Mo 0,217 нм).

Соединения элементов в степени окисления +4

Хром, молибден и вольфрам в степени окисления +4 имеют электронную конфигурацию d^2. Все известные соединения хрома в этой степени окисления высокоспиновые, а многие соединения молибдена и вольфрама — низкоспиновые, диамагнитные, содержащие связь металл—металл.

Соединения хрома(IV). Соединения Cr(IV) часто выступают в роли интермедиатов при восстановлении хроматов(VI) или окислении солей хрома(III). Как правило, они обладают низкой устойчивостью и не имеют практического значения.

---

* *Brorson M., Schaffer C. E.* // Acta Chem. Scand. Ser. A. — 1986. — V. 40. — P. 358.

** *Bino A., Cotton F. A.* // Angew. Chem. Int. Ed. — 1979. — V. 18. — P. 462.

Ионы $[(H_2O)_5Cr{=}O]^{2+}$, образующиеся при окислении разбавленных растворов перхлората хрома(II) кислородом воздуха, имеют период полураспада около 30 с. Они проявляют сильные окислительные свойства не только по отношению к спиртам, фенолам, альдегидам, но и к более слабым окислителям — простым эфирам, солям карбоновых кислот*[1]. В твердом виде соли акваионов хрома(IV) не получены. При спекании хромитов(III) с оксидами щелочных металлов или смеси хромата(VI) и оксида хрома(III) со щелочью образуются изумрудно-зеленые порошки хроматов(IV):

$$NaCrO_2 + 2Na_2O \xrightarrow{1\,000\,^\circ C} Na_4CrO_4 + Na$$

$$BaCrO_4 + Cr_2O_3 + 5Ba(OH)_2 \xrightarrow{900\,^\circ C} 3Ba_2CrO_4 + 5H_2O$$

Хроматы(IV) растворяются в воде, образуя желто-коричневые растворы, подверженные необратимому гидролизу вследствие диспропорционирования на ионы Cr^{3+} и CrO_4^{2-}. В структуре этих соединений*[2] содержится тетраэдрический ион CrO_4^{4-}. Такую же геометрию имеет координационная сфера хрома и в алкоголятах $Cr(OR)_4$, стабилизированных π-взаимодействием металл—лиганд, а также в тетраалкилхроме CrR_4. Примером соединений хрома(IV), устойчивых в водных растворах, служат пероксоамины $[Cr(O_2)_2(NR_3)_x]$ ($x = 2-3$)*[3]. Простейшее из них охарактеризовано в подразд. 4.8.

Окисление порфириновых комплексов хрома(II) на воздухе приводит к образованию порфиринов, содержащих двойную связь $Cr{=}O$.

Соединения молибдена(IV) и вольфрама(IV). Восстановление молибдатов водородом в момент выделения и другими сильными восстановителями либо сопропорционирование молибдатов(VI) и гексахлоромолибдатов(III) в кислой среде приводит к образованию красных растворов, содержащих молибден(IV). В настоящее время установлено, что в них преобладает тример $[Mo_3O_4(H_2O)_9]^{4+}$ (рис. 4.15, *а*), в котором атомы молибдена находятся в углах треугольника и связаны друг с другом оксомостиками*[4]. Многие анионы способны замещать молекулы воды, но строение молибден-кислородного цикла сохраняется без изменений (рис. 4.15, *б*):

$$[Mo_3O_4(H_2O)_9]^{4+} + 3C_2O_4^{2-} = [Mo_3O_4(C_2O_4)_3(H_2O)_3]^{2-} + 6H_2O$$

Примером моноядерного анионного комплекса молибдена(IV) служит октацианомолибдат(IV) калия, выделяющийся в форме золотисто-желтых пластинчатых кристаллов при восстановлении молибденового ангидрида или молибдата натрия боргидридом натрия или гидразином в среде концентрированной соляной кислоты:

$$4Na_2MoO_4 + 32KCN + NaBH_4 + 25HCl =$$

$$= 4K_4[Mo(CN)_8] + H_3BO_3 + 13H_2O + 16KCl + 9NaCl$$

Атом молибдена расположен в центре квадратной антипризмы, образованной восемью цианидными группами. Два валентных электрона молибдена спарены, что обусловливает диамагнетизм вещества. При добавлении щелочи к растворам солей молибдена(IV) выпадает коричневый осадок гидроксида $MoO_2 \cdot xH_2O$ ($x \approx 2$) переменного состава, растворимый как в кислотах, так и в избытке щелочей.

При восстановлении вольфраматов также образуются растворы, содержащие ионы $[W_3O_4(H_2O)_9]^{4+}$, сходные по строению с описанными выше акваионами молибдена(IV).

---

*[1] *Scott S. L., Bakac A., Espenson J. H.* // J. Amer. Chem. Soc. — 1992. — V. 114. — P. 4205; *Al-Ajlouni A., Bakac A., Espenson J. H.* // Inorg. Chem. — 1993. — V. 32. — P. 5792; *Nemes A., Bakac A.* // Inorg. Chem. — 2001. — V. 40. — P. 2720.

*[2] *Hoppe R., Scheld W.* // Z. Anorg. Allg. Chem. — 1987. — Bd. 546. — S. 137.

*[3] *Gould E. S.* // Coord. Chem. Rev. — 1994. — V. 135/136. — P. 651.

*[4] *Richens D. T., Helm L., Pittet P.-A. et al.* // Inorg. Chem. — 1989. — V. 28. — P. 1394.

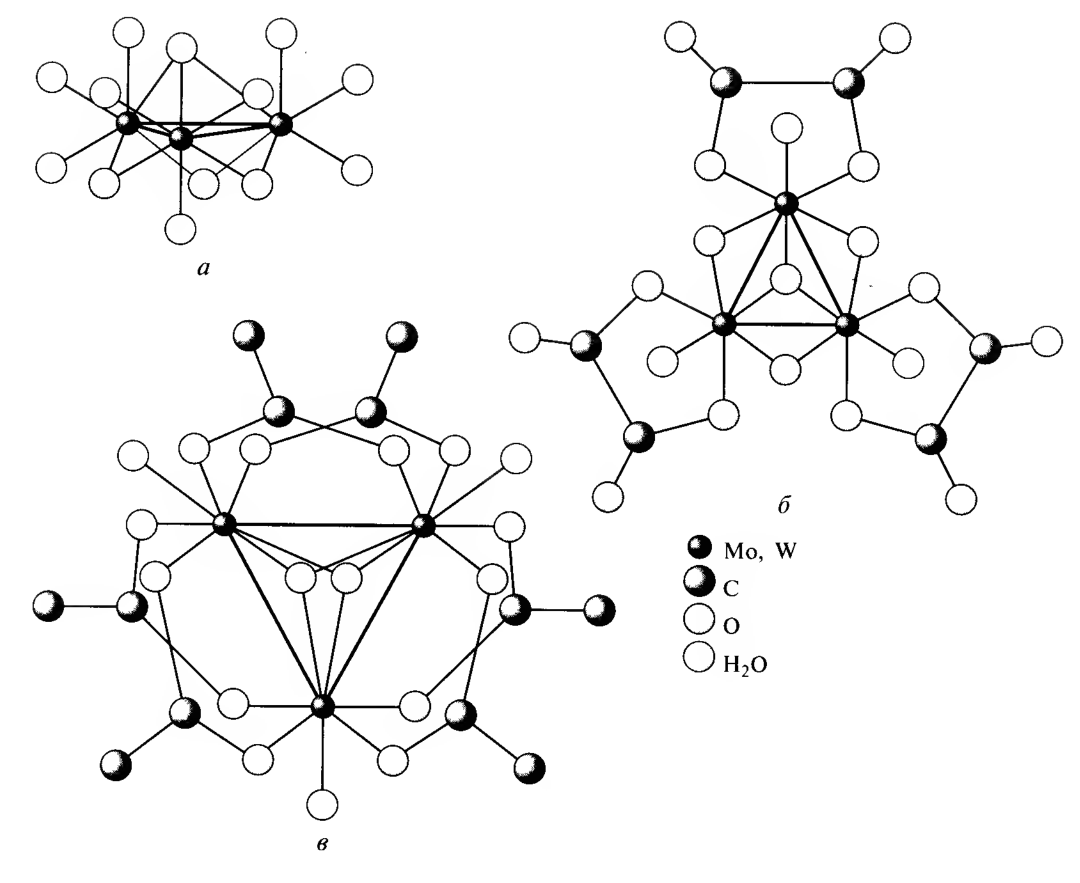


Рис. 4.15. Строение комплексов:
а — $[Mo_3O_4(H_2O)_9]^{4+}$; *б* — $[Mo_3O_4(C_2O_4)_3(H_2O)_3]^{2-}$; *в* — $[W_3O_2(CH_3COO)_6(H_2O)_3]^{2-}$

Взаимодействием гексакарбонила вольфрама с уксусной кислотой и уксусным ангидридом получены различные трехъядерные оксоацетаты, в которых атомы вольфрама образуют треугольный кластер со связью W—W 0,281 нм, а два атома кислорода находятся в центре треугольника и образуют по три ковалентные связи (рис. 4.15, *в*). Ацетатные группы в этих соединениях служат мостиками, аналогично описанным ранее оксоацетатам двух- и трехвалентных металлов.

Соединения элементов в степени окисления +5

Степень окисления +5 для хрома неустойчива — в настоящее время известно около трех десятков соединений, лишь половина из которых способна существовать в водном растворе. Обычно соединения хрома(V) образуются при одноэлектронном восстановлении хроматов(VI) щавелевой и лимонной кислотами, изопропиловым спиртом и другими восстановителями. Являясь интермедиатами, соединения хрома(V) могут быть зафиксированы методом электронного парамагнитного резонанса. Введение в раствор α-гидроксикарбоновых кислот позволяет стабилизировать хром в степени окисления +5 благодаря возникновению устойчивых хелатов:

Это используют для изучения механизмов реакций восстановления хроматов в водных растворах. Например, с помощью хелатных соединений было доказано, что реакция хромата(VI) с иодид-ионами протекает как последовательность трех одноэлектронных переносов:

$$Cr(VI) \rightarrow Cr(V) \rightarrow Cr(IV) \rightarrow Cr(III)$$

Хроматы(V), получаемые высокотемпературным сплавлением хроматов(VI) с щелочами в инертной атмосфере:

$$4BaCrO_4 + 2Ba(OH)_2 \xrightarrow{800\,^\circ C} 2Ba_3(CrO_4)_2 + O_2 + 2H_2O$$

представляют собой темно-синие или темно-зеленые (почти черные) порошки, разлагающиеся водой на хроматы(VI) и соединения хрома(III). В структуре этих соединений присутствуют тетраэдрические ионы CrO_4^{3-}. Известны также гидроксохроматы(V) $Na_2Cr_3O_8OH$* и $Ca_5(CrO_4)_3OH$, изоморфный минералу апатиту.

Удобный источник аквакомплексов молибдена(V) представляет собой пентахлорид $MoCl_5$. В подкисленных водных растворах молибден(V) присутствует главным образом в форме биядерных катионов:

Диамагнетизм этих ионов, окрашивающих раствор в желто-оранжевый цвет, свидетельствует о взаимодействии двух неспаренных *d*-электронов атомов молибдена с образованием одинарной связи Мо—Мо**. Часто используют сокращенную форму записи димеров $Mo_2O_4^{2+}$.

Другими способами получения солей оксомолибдена(V) служат восстановление молибдатов(VI) и окисление ацетата молибдена(II). Димеры $Mo_2O_4^{2+}$ сохраняются и во многих комплексных соединениях молибдена(V), например $[Mo_2O_4(C_2O_4)_2(H_2O)_2]^{2-}$, $[Mo_2O_4(edta)]^{2-}$. При подщелачивании растворов выделяется оранжево-коричневый осадок гидроксида $MoO(OH)_3$. Он устойчив в водном растворе при pH 6 и проявляет кислотные свойства ($K_a = 0{,}13$). В концентрированных растворах щелочей гидроксид диспропорционирует на анионы MoO_4^{2-} и оксоанионы молибдена(IV), придающие раствору сине-зеленую окраску. Сильные восстановители (цинк, ионы хрома(II), водород в момент

* *Jonsson O.* // Acta Chem. Scand. — 1970. — V. 24. — P. 3627.

** Димеры $[Mo_2S_2O_2]^{2+}$ присутствуют в 12-ядерном кластере $Mo_{12}S_{12}O_{12}(OH)_{12}(H_2O)_{26}$; см. *Cadot E., Salignac B., Halut S. et al.* // Angew. Chem. Int. Ed. — 1998. — V. 37. — P. 611.

выделения и др.) переводят их в соединения молибдена(IV) и (III) через стадию образования ионов, содержащих атомы молибдена в разных степенях окисления.

При восстановлении гептамолибдата иодидом аммония в солянокислом растворе кристаллизуется светло-зеленый оксопентахлоромолибдат(V):

$$(NH_4)_6Mo_7O_{24} + 8NH_4I + 35HCl = 7(NH_4)_2[MoOCl_5] + {}^7/{}_2I_2 + HI + 17H_2O$$

Восстановление вольфраматов цинком в среде концентрированной соляной кислоты приводит к появлению синей окраски, обусловленной ионами $[WOCl_5]^{2-}$. При их гидролизе образуются ионы $W_2O_4^{2+}$, по-видимому, аналогичные димерам $Mo_2O_4^{2+}$. Химия соединений вольфрама(V) гораздо менее изучена.

Соединения элементов в степени окисления +6

Высшая степень окисления наиболее устойчива для молибдена и вольфрама. Соединения хрома(VI) также широко известны. В качестве сильных окислителей они активно используются в технике и лабораторной практике.

Соединения хрома(VI). Триоксид хрома CrO_3 — ангидрид хромовой кислоты, которая образуется при растворении его в воде:

$$CrO_3 + H_2O = H_2CrO_4$$

Это сильная по первой ступени кислота, известная лишь в водных растворах, в которых наряду с равновесиями диссоциации:

$$H_2CrO_4 \rightleftarrows H^+ + HCrO_4^-; \ pK = -0{,}61;$$

$$HCrO_4^- \rightleftarrows H^+ + CrO_4^{2-}; \ pK = 6{,}49;$$

протекают также процессы поликонденсации хромат-ионов:

$$2HCrO_4^- \rightleftarrows Cr_2O_7^{2-} + H_2O; \ pK = -2{,}2;$$

$$CrO_4^{2-} + 2H^+ \rightleftarrows Cr_2O_7^{2-} + H_2O; \ pK = -13{,}7.$$

Строго говоря, водный раствор хромового ангидрида представляет собой смесь хромовой и дихромовой кислот, которые находятся в равновесии друг с другом. Хотя ни одна из этих кислот не выделена в свободном виде, их соли — хроматы и дихроматы — хорошо изучены. Как следует из приведенного выше уравнения, переходы между ними регулируются изменением кислотности среды. В кислых растворах устойчивы дихроматы, а в щелочных — хроматы. О взаимных превращениях этих солей легко судить по изменению окраски: хроматы имеют желтый цвет, а дихроматы — оранжевый. Например, при подкислении желтого раствора K_2CrO_4 образуется оранжево-красный дихромат $K_2Cr_2O_7$:

$$2K_2CrO_4 + 2H_2SO_4 = K_2Cr_2O_7 + 2KHSO_4 + H_2O$$

Окраска солей хромовых кислот очень насыщенна, так что даже небольшое количество соли придает раствору желтый или оранжево-красный цвет. Она обусловлена переносом заряда, т.е. электронными переходами со связывающих молекулярных орбиталей, локализованных преимущественно на атомах кислорода, на разрыхляющие молекулярные орбитали, локализованные на атоме хрома.

Процесс полимеризации хромат-иона протекает через стадию протонирования: $CrO_4^{2-} + H^+ \rightleftarrows HCrO_4^-$. Гидрохромат-ионы, имеющие искаженную тетраэдрическую геометрию, объединяются попарно общими вершинами с образованием связей Cr—O—Cr и отщеплением молекул H_2O:

$$2HCrO_4^- \rightleftarrows Cr_2O_7^{2-} + H_2O.$$

Равновесие $2CrO_4^{2-} + 2H^+ \rightleftarrows Cr_2O_7^{2-} + H_2O$ смещается влево также в присутствии ионов Ba^{2+}, Ag^+, Pb^{2+}, которые образуют малорастворимые хроматы, например:

$$2K_2Cr_2O_7 + 2BaCl_2 + H_2O = 2BaCrO_4\downarrow + 4KCl + H_2Cr_2O_7$$

За счет образования кислоты $H_2Cr_2O_7$ полного осаждения хрома невозможно добиться прибавлением даже избытка соли бария: раствор сохраняет желто-оранжевый цвет. Чтобы количественно осадить весь хром, содержащийся в растворе, вводят ацетат натрия. Дихромовая кислота по силе превосходит уксусную и поэтому вытесняет ее из солей:

$$K_2Cr_2O_7 + 2BaCl_2 + H_2O + 2CH_3COONa =$$
$$= 2BaCrO_4\downarrow + 2KCl + 2NaCl + 2CH_3COOH$$

В воде растворимы лишь хроматы и дихроматы щелочных металлов и аммония, а также магния, кальция и стронция. Растворимость хроматов щелочных и щелочноземельных элементов убывает вниз по группе. Так, при температуре 30 °С в 100 г воды растворяются 100 г Li_2CrO_4, 88,7 г Na_2CrO_4, 63,4 г K_2CrO_4, 44,1 г Rb_2CrO_4. Дихроматы щелочных металлов имеют более низкую растворимость, чем хроматы. Хроматы лития и натрия кристаллизуются из растворов в виде гидратов (рис. 4.16). Интересно, что декагидрат $Na_2CrO_4 \cdot 10H_2O$ изоморфен глауберовой соли $Na_2SO_4 \cdot 10H_2O$ и образует с ней смешанные кристаллы в любых соотношениях. Двойные хроматы подобно двойным сульфатам легко кристаллизуются при смешении растворов:

$$2(NH_4)_2CrO_4 + Ni(NO_3)_2 + 6H_2O = (NH_4)_2Ni(CrO_4)_2 \cdot 6H_2O^* + 2NH_4NO_3$$

Хромат бария не растворим в воде, а хроматы кальция и стронция могут быть выделены из растворов в виде гидратов $MCrO_4 \cdot 2H_2O$ (M = Ca, Sr) высаливанием спиртом. Растворимость $CaCrO_4$ при нагревании уменьшается подобно растворимости многих других соединений кальция ($CaSO_4$, $Ca(OH)_2$).

Растворы хроматов и дихроматов имеют реакцию среды, близкую к нейтральной, так как они образованы кислотами средней силы. Кислые соли хромовой кислоты неизвестны, при концентрировании растворов гидрохромат-ионы отщепляют воду и переходят в дихроматы. В литературе также имеются сведения об оксосолях хромовой кислоты, иногда называемых ортохроматами. Натриевая соль $Na_4CrO_5 \cdot 13H_2O$ представляет собой светло-желтые ромбические кристаллы, хорошо растворимые в воде. Они устойчивы в водном растворе и могут быть перекристаллизованы, однако в присутствии кислот и щелочей разлагаются до хроматов или дихроматов. Известна также аналогичная кальциевая соль, не растворимая в воде.

Из растворов хромата натрия, а также из разбавленных растворов дихромата натрия нитрат серебра осаждает красно-бурый хромат серебра Ag_2CrO_4 (ПР $1{,}2 \cdot 10^{-12}$), а из концентрированных растворов дихромата — темно-красный дихромат $Ag_2Cr_2O_7$

---

* Разложением этой соли при 850 °С получают никельхромовую шпинель $NiCr_2O_4$ черно-зеленого цвета.

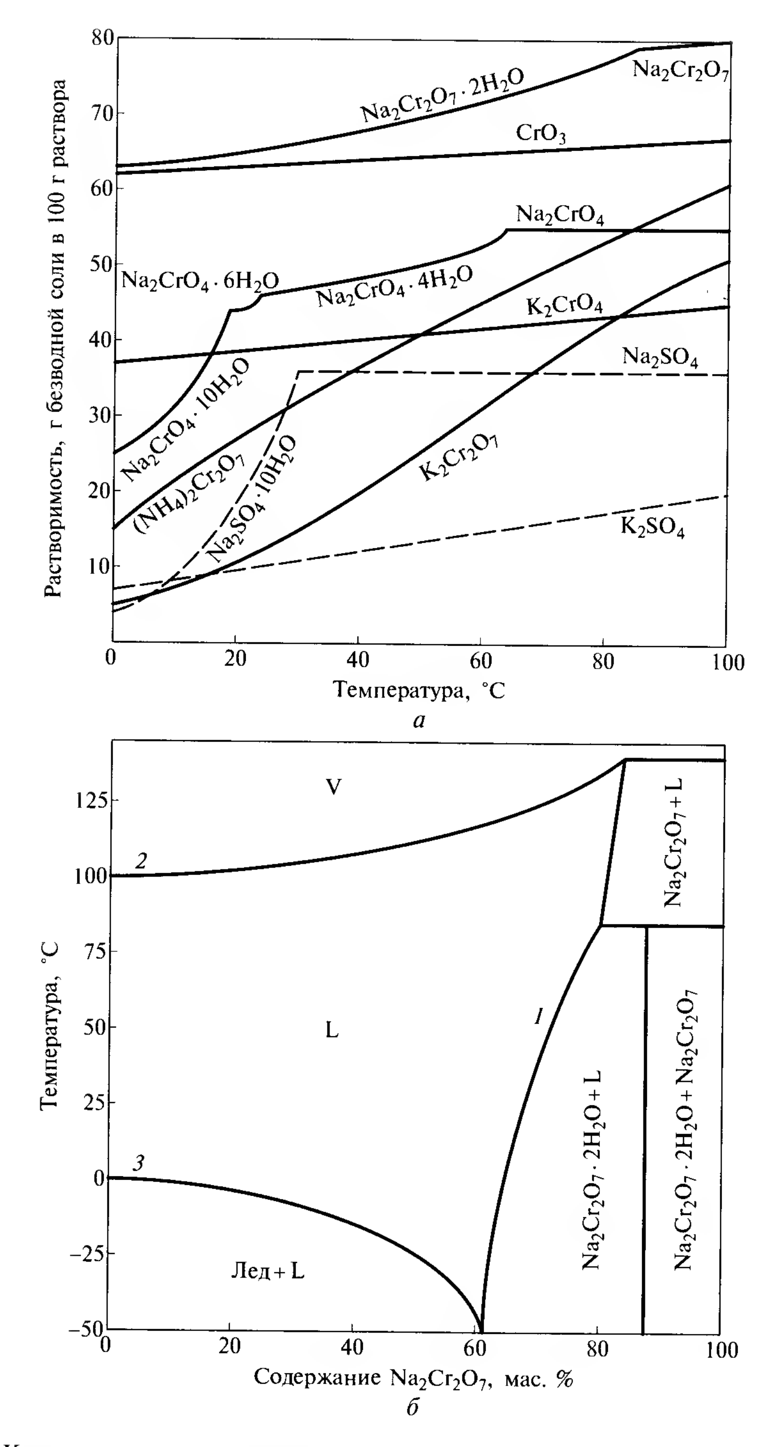


Рис. 4.16. Кривые растворимости хроматов, дихроматов и сульфатов натрия, калия и аммония (*а*); фазовая диаграмма системы $Na_2Cr_2O_7 - H_2O$ (*б*):

1 — кривая растворимости $Na_2Cr_2O_7$; *2* — кривая кипения раствора; *3* — кривая замерзания раствора

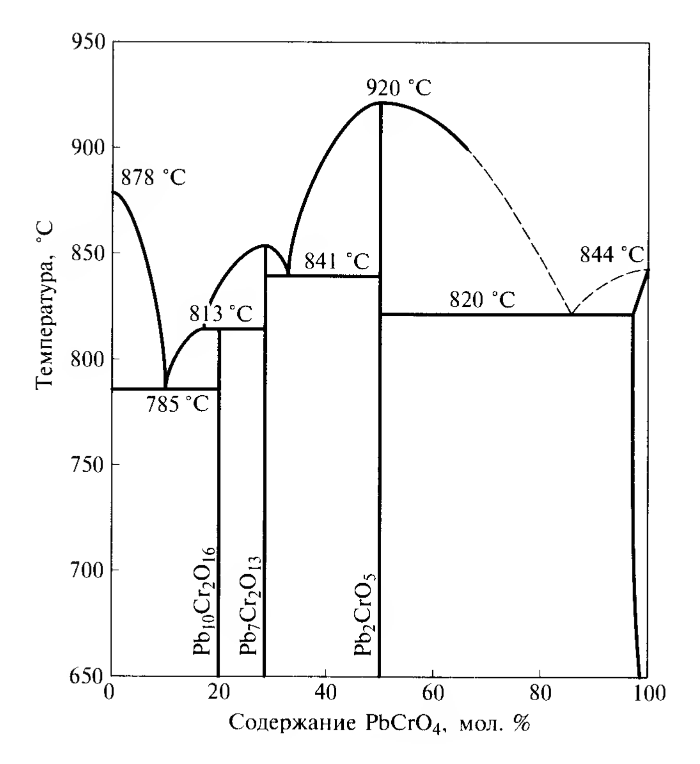


Рис. 4.17. Фазовая диаграмма системы $PbCrO_4$—PbO (с упрощениями)

(ПР $1{,}0 \cdot 10^{-10}$). Дихромат свинца вообще не удается получить в твердом виде по причине низкой растворимости хромата $PbCrO_4$ (ПР $1{,}8 \cdot 10^{-14}$), используемого в качестве желтого пигмента (пигмент крон представляет собой смесь хромата и сульфата свинца). При растворении хромата свинца в азотной кислоте образуется оранжевый раствор, содержащий дихромат свинца. При попытке осаждения хромата свинца из щелочных растворов образуется огненно-красный осадок осно́вной соли $Pb_2(OH)_2CrO_4$. При нагревании он переходит в оксосоль Pb_2CrO_5 (минерал феникохроит), также имеющую красную окраску (рис. 4.17). Это соединение используют в качестве пигмента свинцовый красный (красный свинцовый крон). Осно́вную соль легко получить также добавлением к осадку хромата свинца небольшого количества щелочи или соды.

Желтый осадок хромата бария $BaCrO_4$ также растворим в кислотах с образованием оранжевых растворов, но в отличие от свинцовой соли коричневый дихромат бария $BaCr_2O_7 \cdot 2H_2O$ выделен в твердом виде при кристаллизации из сильнокислых растворов, полученных растворением в воде хлорида бария и избытка хромового ангидрида*. Его дегидратацией при температуре 120 °С получают безводную соль. При действии на раствор хромата натрия нитратом ртути(I) образуется аморфный бурый осадок хромата Hg_2CrO_4, который при кипячении переходит в кристаллический хромат ртути(I) ярко-красного цвета. При смешении растворов солей железа с хроматами и дихроматами осадка не образуется, хромат железа(III) $Fe_2(CrO_4)_3 \cdot nH_2O$ (n = 1, 3) хорошо растворим в воде и сильно гидролизован. Длительным взаимодействием $Fe_2(CrO_4)_3$ с хромовым ангидридом и водой получены гигроскопичные кристаллы состава $Fe_2(CrO_4)_2(Cr_2O_7) \cdot 4H_2O$**. Пурпурно-красную осно́вную соль $Fe(OH)CrO_4$ получают

* *Blum D.* // J. Appl. Crystallogr. — 1980. — V. 13. — P. 96.
** Gerault Y., Bonnin A. // Bull. Soc. Fr. Mineral. Cristallogr. — 1976. — V. 99. — P. 197.

взаимодействием раствора $Fe(NO_3)_3$ с хромовым ангидридом при pH 0,5 в автоклаве при 175 °C*[1]. Известны гидроксохроматы $KFe_3(OH)_6(CrO_4)_2$ и $NaAl_3(OH)_6(CrO_4)_2$*[2]. Для меди(II) описаны как хромат $CuCrO_4$, так и дихромат $CuCr_2O_7 \cdot 2H_2O$*[3]. Дихромат-ион способен выступать в роли бидентатного мостикового лиганда, связывающего комплексные ионы в димеры $[(bipy)Mn(\eta_2\text{-}Cr_2O_7)_2Mn(bipy)]$*[4].

Дихромат-ионы, образующиеся при действии кислоты на хроматы, при более сильном подкислении превращаются в трихроматы $Cr_3O_{10}^{2-}$ и тетрахроматы $Cr_4O_{13}^{2-}$, продукты углубляющейся поликонденсации хромат-ионов. С катионами щелочных металлов три- и тетрахромат-ионы образуют соли, напоминающие дихроматы и окрашенные в темно-красный цвет. Подобно дихроматам они состоят из тетраэдров $[CrO_4]$, соединенных общими вершинами в цепи.

При дальнейшем подкислении процесс поликонденсации протекает еще глубже. Конечным его продуктом является темно-красный осадок гидратированного хромового ангидрида, фактически представляющий собой полихромовую кислоту — длинные цепи из тетраэдров $[CrO_4]$, на концах которых находятся гидроксильные группы. При нагревании до 100 °C происходит дегидратация полихромовой кислоты, приводящая к оксиду хрома(VI) (рис. 4.18).

Термическая устойчивость солей хромовых кислот зависит как от природы металла, так и от строения аниона. При усложнении аниона, т.е. в ряду хромат — дихромат — трихромат — тетрахромат температура разложения солей существенно убывает. Так, хромат калия плавится без разложения при температуре 968 °C, дихромат калия плавится при 398 °C и разлагается при 500 °C, а трихромат и тетрахромат калия плавятся с разложением при 243 и 210 °C соответственно:

$$4K_2Cr_2O_7 \xrightarrow{550\,^{\circ}C} 4K_2CrO_4 + 2Cr_2O_3 + 3O_2\uparrow$$

$$4K_2Cr_4O_{13} \xrightarrow{210\,^{\circ}C} 2K_2Cr_2O_7 + 4KCr(CrO_4)_2 + 3O_2\uparrow$$

Термическая устойчивость солей возрастает с увеличением размера катиона щелочного металла вследствие роста энергии кристаллической решетки, о чем свидетельствует и понижение растворимости в этом ряду.

Окислительная способность соединений хрома в высшей степени окисления существенно выше, чем соединений молибдена и вольфрама. Хроматы — очень сильные окислители, хотя и уступают перманганатам. Наибольшая окислительная активность хроматов проявляется в кислой среде, где они присутствуют в виде дихромат-ионов ($E^{\circ}(Cr_2O_7^{2-}/Cr^{3+}) = 1,33$ В; pH 0). В этих условиях дихроматы могут быть восстановлены до солей хрома(III) сернистым газом, сероводородом, сульфидами, тиосульфатами, глюкозой, солями титана(III) и железа(II):

$$K_2Cr_2O_7 + 3SO_2 + H_2SO_4 = K_2SO_4 + Cr_2(SO_4)_3 + H_2O$$

---

*[1] *Townsend M. G., Longworth G., Dutrizazac J. E.* // Phys. Rev. B. — 1985. — V. 31. — P. 2966.
*[2] *Cudennec Y., Riou A., Bonnin A., Caillet P.* // Rev. Chim. Miner. — 1980. — V. 17. — P. 158.
*[3] *Blum D., Guitel J. C.* // Acta Cryst. B. — 1980. — V. 36. — P. 667.
*[4] *Dave B. C., Czernuszevicz R. S.* // Inorg. Chem. — 1984. — V. 23. — P. 847.

$$K_2Cr_2O_7 + 3H_2S + 4H_2SO_4 = K_2SO_4 + Cr_2(SO_4)_3 + 3S\downarrow + 7H_2O$$

$$K_2Cr_2O_7 + 6FeSO_4 + 7H_2SO_4 = K_2SO_4 + Cr_2(SO_4)_3 + 3Fe_2(SO_4)_3 + 7H_2O$$

В нейтральной и слабощелочной средах хромат-ионы восстанавливаются до гидроксида хрома(III):

$$2K_2CrO_4 + 3(NH_4)_2S + 8H_2O = 2Cr(OH)_3\downarrow + 3S\downarrow + 4KOH + 6NH_3 \cdot H_2O$$

в сильнощелочной — до гидроксохроматов(III) $[Cr(OH)_6]^{3-}$:

$$2K_2CrO_4 + 3(NH_4)_2S + 2KOH + 2H_2O = 2K_3[Cr(OH)_6] + 3S\downarrow + 6NH_3$$

В щелочной среде окислительная способность хроматов значительно ниже ($E°(CrO_4^{2-}/Cr(OH)_3) = -0{,}13$ В; pH 14), поэтому для их перевода в соединения

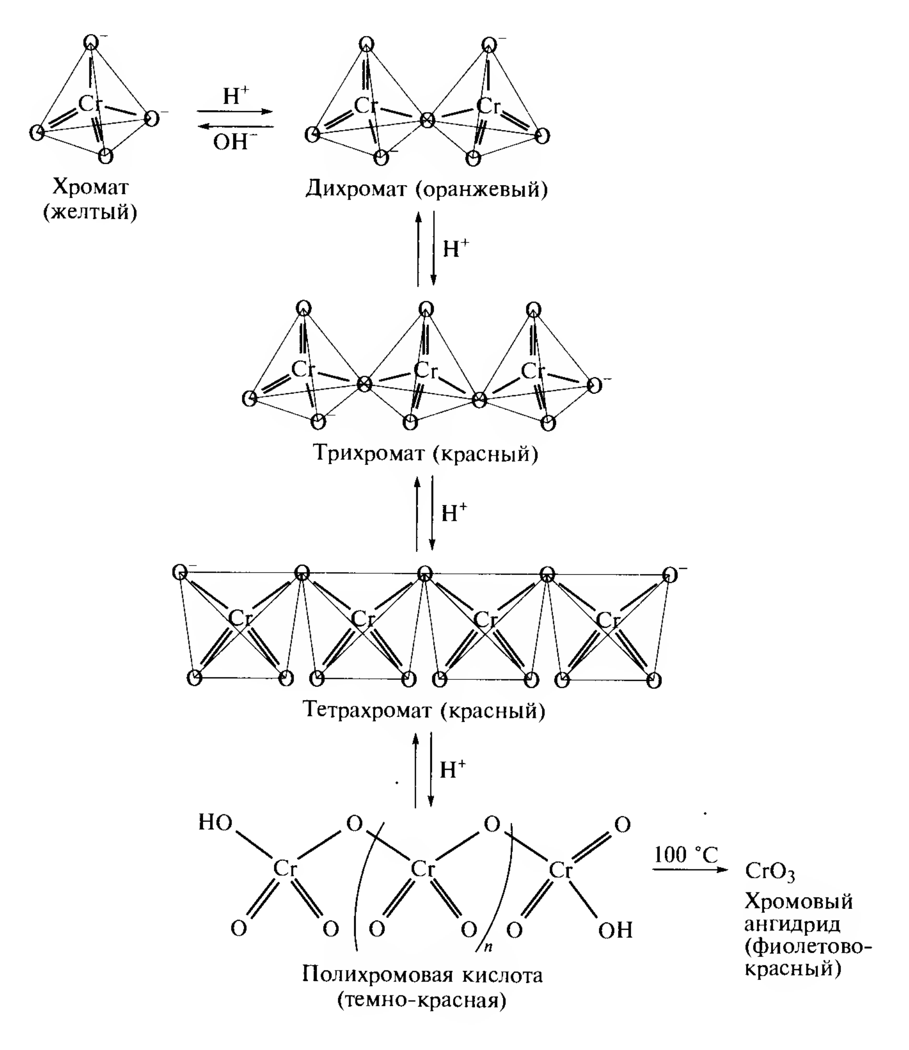


Рис. 4.18. Процессы поликонденсации хромат-ионов

О механизмах окисления и восстановления ионов хрома

В кислой среде хроматы — сильные окислители, активно используемые в органической химии для перевода спиртов в карбонильные соединения. В отличие от перманганата калия хроматы в стандартных условиях не способны окислить кетоны, поэтому реакции с их участием можно проводить в ацетоне. В водных растворах альдегид, образующийся при окислении хроматом первичного спирта, вступает в реакцию с новой порцией хромата и превращается в карбоновую кислоту. Чтобы получить из первичного спирта карбонильное соединение, реакцию следует проводить в неводной среде, например в дихлорметане. Обычно для этих целей используют хромовый ангидрид в чистом виде или в форме аддукта с пиридином $CrO_3 \cdot 2(py)$. Конечным продуктом восстановления хрома являются ионы Cr^{3+}. Процесс восстановления хромата, по-видимому, протекает в три стадии, т.е. представляет собой последовательность трех одноэлектронных переносов:

$$Cr(VI) \rightarrow Cr(V) \rightarrow Cr(IV) \rightarrow Cr(III)$$

Процесс осложняется тем, что образующиеся интермедиаты способны к реакциям сопропорционирования. В некоторых случаях в растворах удается зафиксировать частицы, содержащие хром в промежуточных степенях окисления, например комплекс $[Cr^{+5}O(C_2O_4)_2(H_2O)]^-$, который образуется в растворе при восстановлении дихромата щавелевой кислотой и устойчив при pH 4—5 в течение часа*. Хром в степени окисления +4 стабилизируют в виде комплексов с порфиринами или макроциклическими лигандами.

По-видимому, соединения хрома(IV) выступают также в роли интермедиатов при окислении ионов Cr^{2+}, так как при этом образуется значительное коли-

* *Farrell R.D., Lay P.A., Levina A. et al.* // Inorg. Chem. — 1998. — V. 37. — P. 3159.

хрома(III) требуются более сильные восстановители — гидразин, борогидриды, гипосульфиты и гипофосфиты.

С высокой окислительной способностью хроматов и дихроматов связана и канцерогенность этих соединений. Хромат-ион, по строению напоминающий сульфат, легко переносится через клеточную мембрану. Оказываясь внутри клетки, он участвует во многих окислительно-восстановительных процессах, включая взаимодействие с серасодержащими аминокислотами и пептидами, некоторыми редуктазами, а также с участниками процесса окислительного фосфорилирования*.

Помимо этого хромат-ионы способны окислять содержащиеся в цитоплазме глюкозу, аскорбат-ионы и молекулы пероксида водорода. Образующиеся в результате этого свободные радикалы приводят к формированию химических связей между разными спиралями ДНК, между ДНК и белками. Это вызывает нарушение метаболизма, возникновение мутаций. Хром в более низких степенях окисления (+2, +3) менее токсичен, что объясняется отсутствием механизма переноса через клеточную мембрану двух- и трехзарядных гексаакваионов, а также слабыми окислительными свойствами. Биологическая роль

* *Codd R., Dillon G.T., Levina A.* // Coord. Chem. Rev. — 2001. — V. 216. — P. 537.

чество биядерных гидроксокомплексов хрома(III), продуктов сопропорционирования Cr(IV) и Cr(II). Например, при пропускании кислорода через раствор гексааммиаката хрома(II) выпадает красный осадок родохромхлорида, представляющий собой биядерный гидроксокомплекс:

$$[Cr(NH_3)_6]^{2+} + {}^1\!/_2O_2 = [CrO(NH_3)_4]^{2+} + 2NH_3$$

$$Cr^{+2} - 2e^- = Cr^{+4}$$

и далее:

$$[Cr(NH_3)_6]^{2+} + [CrO(NH_3)_4]^{2+} + NH_4^+ = [(NH_3)_5Cr{-}OH{-}Cr(NH_3)_5]^{5+} + NH_3$$

$$Cr^{+2} + Cr^{+4} = 2Cr^{+3}$$

или суммарно:

$$2[Cr(NH_3)_6]Cl_2 + {}^1\!/_2O_2 + NH_4Cl = [(NH_3)_5Cr{-}OH{-}Cr(NH_3)_5]Cl_5 + 3NH_3$$

Если бы аммиакат хрома(II) окислялся кислородом сразу до комплекса хрома(III), то образовывался бы $[Cr(NH_3)_6]^{3+}$, который будучи инертным и являлся бы основным продуктом реакции, однако на практике этого не наблюдается. Для получения желто-оранжевого осадка лютеохромхлорида $[Cr(NH_3)_6]Cl_3$ к раствору аммиаката хрома(II) добавляют аммиачный буфер и оставляют на сутки без доступа воздуха. В отсутствие кислорода ион $[Cr(NH_3)_6]^{2+}$ начинает вытеснять водород из воды. В этом случае происходит одноэлектронное окисление хрома(II) до хрома(III), так как ионы H^+ (или NH_4^+) в водном растворе не способны к двухэлектронному переносу:

$$[Cr(NH_3)_6]^{2+} + H^+ = [Cr(NH_3)_6]^{3+} + {}^1\!/_2H_2$$

или

$$[Cr(NH_3)_6]Cl_2 + NH_4Cl = [Cr(NH_3)_6]Cl_3 + NH_3 + {}^1\!/_2H_2$$

хрома(III) заключается в регулировании метаболизма белков и углеводов, однако до конца не изучена. Замечено, что при возрастании концентрации глюкозы и инсулина в крови увеличивается содержание в моче хромсодержащего олигопептида хромолудина. Таким образом, предполагают, что комплексы хрома с биолигандами регулируют усвояемость и уровень глюкозы в крови. Хром — микроэлемент; в организме взрослого человека его содержится около 14 мг*.

Гидрохромат-ионы могут замещать гидроксильную группу, входящую в их состав, на различные анионы:

$$CrO_3(OH)^- + Cl^- + H^+ \rightleftarrows CrO_3Cl^- + H_2O$$

$$CrO_3(OH)^- + HSO_4^- \rightleftarrows CrO_3(OSO_3)^{2-} + H_2O$$

Поскольку в растворе хроматов и дихроматов существуют равновесия между ионами CrO_4^{2-}, $HCrO_4^-$ и $Cr_2O_7^{2-}$, в кислой среде при высоких концентрациях анионов,

---

* О биологической роли хрома(III) см. обзоры: *Vincent J. B.* // Polyhedron. — 2001. — V. 20. — P. 1; *Berrett J., O'Brien P., de Jesus J. P.* // Polyhedron. — 1985. — V. 4. — P. 1.

обладающих донорными свойствами, из растворов хроматов и дихроматов удается получить замещенные хроматы. Легче всего реакция протекает с хлорид-ионами — оранжевые призматические кристаллы хлорохромата калия образуются при взаимодействии дихромата калия с концентрированной соляной кислотой:

$$K_2Cr_2O_7 + 2HCl \xrightarrow{0\,°C} 2KCrO_3Cl + H_2O$$

или при добавлении соляной кислоты к смеси хлорида калия с хромовым ангидридом:

$$KCl + CrO_3 = KCrO_3Cl$$

Они разлагаются водой, превращаясь в дихромат, но могут быть перекристаллизованы из ледяной уксусной кислоты или из ацетона. При нагревании выше 100 °С хлорохромат калия разлагается, выделяя хлор:

$$5KCrO_3Cl \stackrel{t}{=} K_2Cr_2O_7 + KCr(CrO_4)_2 + 2KCl + {}^3/_2Cl_2\uparrow$$

Известны и другие галогенохроматы $KCrO_3X$, где X = F, Br, I. Все они энергично реагируют со многими восстановителями, например с аммиаком.

Дихромат натрия $Na_2Cr_2O_7$ используют как пигмент при производстве красок, керамик, резин, ингибиторов коррозии, фунгицидов, а также для синтеза различных производных хрома. Из его насыщенного раствора добавлением хлорида калия осаждают $K_2Cr_2O_7$, который в отличие от натриевой соли менее гигроскопичен и более термически устойчив.

В лабораторной практике дихромат калия применяют в качестве окислителя. Растворением его в серной кислоте готовят хромовую смесь, иногда называемую хромпиком. Обыкновенно для приготовления хромовой смеси около 50 г растертого в порошок дихромата калия растворяют в 1 л концентрированной серной кислоты, при необходимости нагревая смесь на водяной бане. Для мытья посуды сосуд заполняют подогретой хромовой смесью примерно на одну треть, осторожно и медленно обмывая стенки сосуда. После этого хромовую смесь выливают обратно в емкость, где она хранится. Слив хромовую смесь, посуде дают постоять одну-две минуты, затем ее тщательно промывают водой.

В неводных средах можно получить вещества, формально содержащие хром(VI) в форме катиона. В большинстве случаев их состав отвечает солям диоксохрома(VI), или хромила, например CrO_2Cl_2, $CrO_2(NO_3)_2$, $CrO_2(ClO_4)_2$, $CrO_2(CF_3COO)_2$. Все они представляют собой ковалентные соединения, чувствительные к действию влаги и в ее присутствии претерпевающие необратимый гидролиз. Наиболее полно изучен хлорид хромила, химия которого рассмотрена в подразд. 4.8.

Нитрат и перхлорат хромила представляют собой темно-красные жидкости, состоящие из молекул. Исследование паров нитрата хромила в газовой фазе показало наличие молекул, в которых координация хрома приближается к октаэдрической за счет дополнительного взаимодействия с атомами кислорода нитратных групп, не принимающих участия в образовании ковалентных связей*. Общим методом синтеза соединений хромила служит взаимодействие хромового ангидрида с ангидридом кислоты, например:

$$CrO_3 + N_2O_5 = CrO_2(NO_3)_2$$

---

* *Helberg K.* // Inorg. Chem. — 1991. — V. 30. — P. 4761.

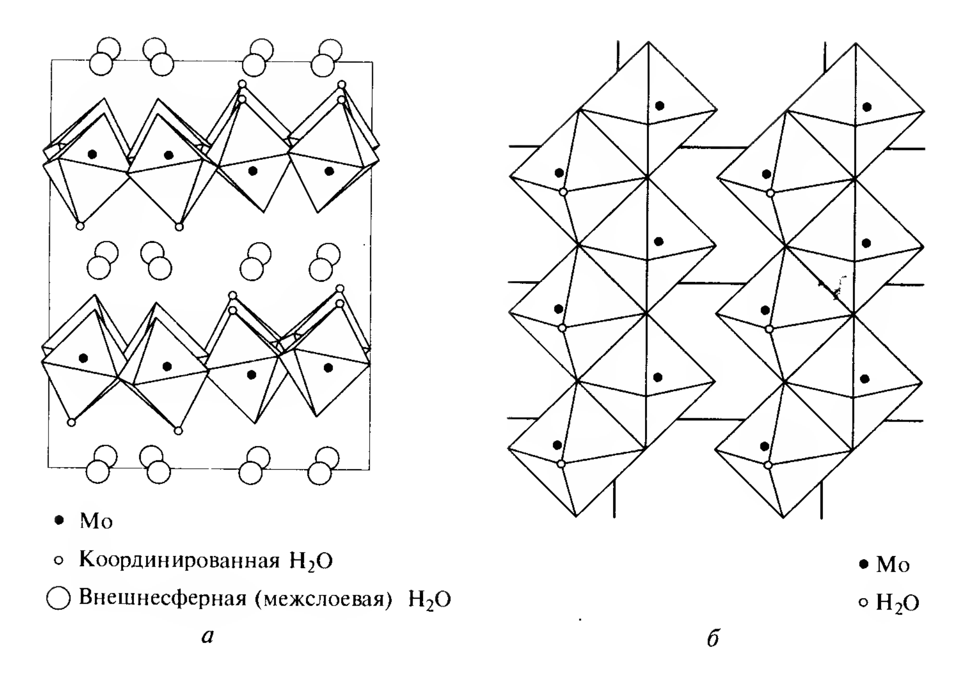


Рис. 4.19. Строение оксидов:
а — $MoO_3 \cdot 2H_2O$; *б* — $MoO_3 \cdot H_2O$ (атомы кислорода расположены в вершинах октаэдров)

Сильные окислители, нитрат и особенно перхлорат хромила со многими органическими веществами реагируют со взрывом. При взаимодействии хлорида хромила с серным ангидридом в хлористом сульфуриле образуется оксосульфат хрома(VI):

$$CrO_2Cl_2 + 3SO_3 = CrO(SO_4)_2 + SO_2Cl_2$$

Соединения молибдена(VI) и вольфрама(VI). Высшие оксиды молибдена и особенно вольфрама лишь в незначительной степени растворимы в воде: в 1 л насыщенного раствора при температуре 25 °С содержится 1,3 г MoO_3 и около 0,02 г WO_3*. Из растворов оксиды выделяются в форме гидратов. При подкислении растворов молибдатов постепенно образуется желтый кристаллический осадок дигидрата $MoO_3 \cdot 2H_2O$. Он состоит из октаэдров $[MoO_5(H_2O)]$, соединенных общими вершинами в слои, между которыми располагаются внешнесферные молекулы воды (рис. 4.19, *а*). Строение этого вещества, таким образом, точнее передает формула $[MoO_3(H_2O)] \cdot H_2O$. При нагревании до 80 °С молекулы воды, расположенные между слоями, удаляются, и образуется белый моногидрат (рис. 4.19, *б*), который при температуре 150 °С превращается в оксид. Моногидрат кристаллизуется также при подкислении горячих растворов молибдатов.

Вольфрам образует гидраты оксидов, аналогичные молибдену, с той лишь разницей, что дигидрат $WO_3 \cdot 2H_2O$ имеет белую окраску, а моногидрат

---

* Химия кислородных соединений молибдена изложена на основе обзорных статей: *Pope M. T.* // Progr. Inorg. Chem. — 1991. — V. 39. — P. 181; *Pope M. T., Muller A.* // Angew. Chem. Int. Ed. — 1991. — V. 30. — P. 34; *Michailovski A., Willems J. B.* // Helv. Chim. Acta. — 2005. — V. 88. — P. 2479.

$WO_3 \cdot H_2O$ — желтую. Водные растворы гидратов молибдена и вольфрама являются амфотерными основаниями, хотя кислотные свойства преобладают. По результатам исследования методом протонного магнитного резонанса атомы водорода, входящие в состав гидратированных оксидов молибдена и вольфрама, принадлежат молекулам воды, которые связаны с металлом через атом кислорода. Структура этих соединений образована за счет водородных связей, оловых —OH— и оксоловых —O— мостиков, поэтому процесс их кислотной диссоциации ослаблен. «Молибденовая» и «вольфрамовая» кислоты оказываются гораздо более слабыми, чем хромовая, а молибдаты и вольфраматы в растворах — подверженными гидролизу.

Ослабление кислотных свойств гидроксидов металлов(VI) при движении вниз по группе связано, по-видимому, с усилением ионности связи M—O и ростом энергии кристаллической решетки триоксидов.

При взаимодействии гидратированных оксидов молибдена и вольфрама с щелочами образуются растворы, содержащие различные оксоанионы. Протекающие при этом процессы конденсации близки рассмотренным на примере ванадатов. В сильнощелочной среде устойчивы тетраэдрические анионы MO_4^{2-}. Им соответствуют простые молибдаты и вольфраматы, например Na_2MoO_4, K_2WO_4, кристаллизующиеся из водных растворов при pH > 7. При подкислении растворов тетраэдры MO_4^{2-} перестраиваются в искаженные октаэдры $[MO_6]$ и полимеризуются, последовательно превращаясь в различные изополианионы (рис. 4.20).

В широком интервале pH (3,0—5,5) при концентрации молибдена в растворе более 0,001 M наиболее устойчивым оказывается анион гептамолибдата, имеющий строение, представленное на рис. 4.21, *а*. Его структуру, образованную семью октаэдрами, соединенными общими ребрами, можно вывести из структуры декаванадата (см. подразд. 3.6) путем удаления трех смежных октаэдров среднего слоя. Полученную геометрическую форму, чтобы подчерк-

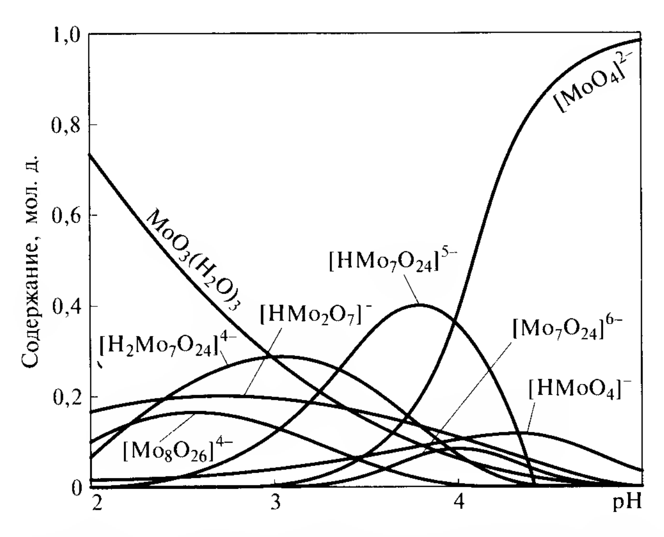


Рис. 4.20. Содержание различных катионных и анионных форм молибдена(VI) в $5 \cdot 10^{-4}$ M растворе молибдата при температуре 25 °C в зависимости от кислотности среды

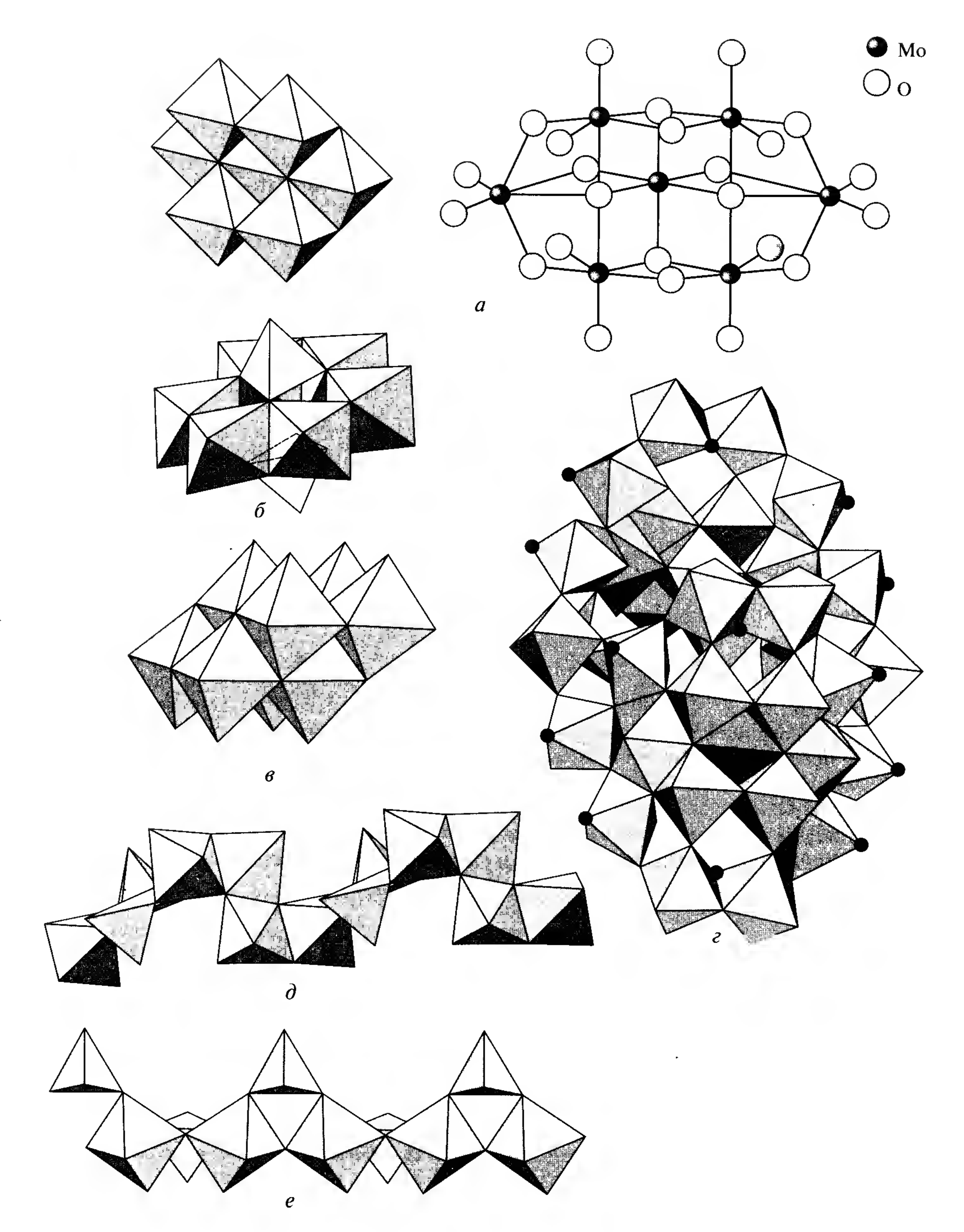


Рис. 4.21. Разнообразие изополимолибдатов:

а — гептамолибдат $[Mo_7O_{24}]^{6-}$ в виде полиэдров и шаростержневой модели; *б* — α-октамолибдат $[\alpha\text{-}Mo_8O_{26}]^{4-}$; *в* — β-октамолибдат $[\beta\text{-}Mo_8O_{26}]^{4-}$; *г* — гексатриаконтамолибдат $[Mo_{36}O_{112}(H_2O)_{16}]^{8-}$ (показаны молекулы воды); *д* — тримолибдат в твердом $K_2Mo_3O_{10}$; *е* — димолибдат в твердом $K_2Mo_2O_7$

нуть ее неплоский характер, иногда называют «скамейкой». Высокую устойчивость аниона $Mo_7O_{24}^{6-}$ объясняют тем, что при такой геометрии каждый из октаэдров $[MoO_6]$ содержит по две связи Mo=O, находящиеся в *цис*-положении друг к другу, т.е. под углом, близким к 90°. Именно это способствует наиболее эффективному π-связыванию, осуществляемому при перекрывании вакантных t_{2g}-орбиталей молибдена, угол между которыми как раз и равен 90°, с заполненными *p*-орбиталями кислорода.

Процесс образования гептамолибдата, безусловно, многостадийный, однако в растворе практически не удается обнаружить ионы, содержащие промежуточное число атомов молибдена. Это может быть объяснено высокими значениями константы равновесия и константы скорости реакции образования гептамолибдата:

$$7MoO_4^{2-} + 8H^+ = Mo_7O_{24}^{6-} + 4H_2O; \quad K \sim 10^{58}, \ k \sim 10^{53} \text{ моль}^{-14} \cdot \text{л}^{-14} \cdot \text{с}^{-1}.$$

Ионы гептамолибдата проще всего кристаллизуются из раствора в виде натриевой или аммонийной соли. Наряду с триоксидом гептамолибдат аммония $(NH_4)_6Mo_7O_{24} \cdot 4H_2O$ является наиболее распространенным реактивом, содержащим молибден. Он представляет собой бесцветные кристаллы, хорошо растворимые в воде, образующиеся при концентрировании раствора, полученного взаимодействием оксида с водным раствором аммиака:

$$6NH_3 + 7MoO_3 + 3H_2O = (NH_4)_6Mo_7O_{24}$$

При pH 6,9 из водного раствора молибдата натрия недавно были получены кристаллы $Na_7[Mo_7O_{24}]OH \cdot 21H_2O$*, что подтверждает наличие гептамолибдат-ионов в нейтральных растворах. Катионы переходных металлов осаждают из водных растворов молибдатов средние соли, устойчивость которых к процессам поликонденсации обусловлена прочностью кристаллической решетки. Так, при действии на молибдат натрия Na_2MoO_4 раствором сульфата марганца(II) выпадает бежевый осадок состава $MnMoO_4 \cdot H_2O$**.

При $pH < 4$ образуются ионы октамолибдата, кристаллизующиеся из раствора в виде аммонийной или натриевой соли:

$$8MoO_4^{2-} + 12H^+ = Mo_8O_{26}^{4-} + 6H_2O$$

Ион $Mo_8O_{26}^{4-}$ существует в виде двух изомеров, один из которых представляет собой плоский цикл из шести октаэдров, сверху и снизу завершенный двумя тетраэдрами $[MoO_4]$ (рис. 4.21, *б*), а другой состоит из восьми октаэдров, соединенных общими ребрами в единый компактный объем (рис. 4.21, *в*). При pH < 2,8 кристаллизуются соли, содержащие изополианион $[Mo_{36}O_{112}(H_2O)_{16}]^{8-}$, образованный 36 октаэдрами $[MoO_6]$, объединенными общими вершинами и ребрами (рис. 4.21, *г*). Другие изополианионы устойчивы лишь в неводных средах или в твердой фазе. Ион $Mo_6O_{19}^{2-}$, впервые выделенный в виде соли с катионом тетрабутиламмония, по строению напоминает гексаниобаты. Яркая желтая окраска отличает его от других молибденовокислых солей, которые бесцветны. В среде ацетонитрила устойчив и димолибдат-ион $Mo_2O_7^{2-}$, неизвестный в водных растворах. Подобно дихромату он представляет собой два тетраэдра, соединенные общей вершиной.

Молибдаты, образующиеся при сплавлении оксида молибдена(VI) с оксидами, гидроксидами и карбонатами металлов, также отличаются большим разнообразием форм. Многие из них состоят из октаэдров $[MoO_6]$ и тетраэдров $[MoO_4]$, соединенных

---

* *Cruywagen J.J., Esterhuysen M.W., Heyns J.B.B.* // Inorg. Chim. Acta. — 2003. — V. 348. — P. 205.

** *Clearfield A., Moni A., Rudolf P.R.* // Inorg. Chem. — 1985. — V. 24. — P. 4606.

общими ребрами (тримолибдат калия $K_2Mo_3O_{10}$; рис. 4.21, *д*) или вершинами (димолибдат калия $K_2Mo_2O_7$; рис. 4.21, *е*) в длинные цепи.

В сильноразбавленных слабокислых растворах изополианионы не образуются, а происходит протонирование молибдат-ионов:

$$MoO_4^{2-} + H^+ = MoO_3(OH)^-;\ \Delta H^\circ = 20\ кДж/моль;\ \Delta S^\circ = 140\ Дж/(К \cdot моль);\ pK_1 = -3{,}7;$$

$$MoO_3(OH)^- + H^+ + 2H_2O = MoO_3(H_2O)_3;\ \Delta H^\circ = -49\ кДж/моль;$$

$$\Delta S^\circ = -92\ Дж/(К \cdot моль);\ pK_2 = -3{,}7.$$

На первый взгляд кажется удивительным, что первая и вторая константы совпадают. Аномально высокое значение K_2 связано с сильным уменьшением энтропии при образовании октаэдрической частицы $MoO_3(H_2O)_3$ из тетраэдрического иона $MoO_3(OH)^-$. Гидрат $MoO_3(H_2O)_3$ в твердом виде неизвестен. Молибденовую кислоту, существующую в растворах, записывают в виде $MoO_3(H_2O)_3$ либо $MoO_2(OH)_2(H_2O)_2$ (первая форма записи предпочтительнее).

При подкислении растворов средних вольфраматов, содержащих тетраэдрический анион WO_4^{2-}, устойчивый в щелочной среде, происходят процессы поликонденсации, аналогичные описанным на примере молибдатов. Однако они имеют свои особенности. Во-первых, если в растворах молибдатов равновесия устанавливаются в течение нескольких минут, то в растворах вольфраматов на это уходит до нескольких недель, что свидетельствует об их инертности. Во-вторых, изополивольфраматы, выделенные в твердом виде, как правило, не имеют аналогов среди изополимолибдатов. Различие в их строении связано с тем, что в изополимолибдатах октаэдры $[MoO_6]$ имеют две свободные вершины, занятые связями M=O, а в изополивольфраматах — только одну. Иными словами, их структуры выглядят гораздо более конденсированными.

Установлено, что ион гептавольфрамата $W_7O_{24}^{6-}$ со структурой гептамолибдата, образующийся из подкисленного раствора вольфрамата WO_4^{2-}, довольно быстро переходит в додекавольфрамат $H_2W_{12}O_{42}^{10-}$, называемый паравольфраматом. Натриевая соль, содержащая этот анион, кристаллизуется из растворов гидроксида натрия, нейтрализованных вольфрамовым ангидридом до pH 6—6,5:

$$12WO_3 \cdot 2H_2O + 10NaOH = Na_{10}[H_2W_{12}O_{42}] \cdot 27H_2O + H_2O$$

Паравольфрамат-ион имеет замкнутую структуру из связанных ребрами и вершинами октаэдров, в центре которой расположена полость (рис. 4.22, *а*). Эта структура стабилизирована протонами двух OH-групп, находящихся внутри полости и участвующих в образовании большого числа внутримолекулярных водородных связей с другими атомами кислорода.

При pH 2—4 в растворе также существуют сложные равновесия, которые со временем смещаются в сторону термодинамически более устойчивого иона со структурой Кеггина — роль гетероатома в ней выполняют два атома водорода, расположенные в центре тетраэдра. Содержащие его соли, например $Na_6[H_2W_{12}O_{40}] \cdot 21H_2O$ (рис. 4.22, *б*), исторически называют метавольфраматами. Аналогичное строение имеет и свободная изополикислота $H_6[H_2W_{12}O_{40}] \cdot 5H_2O$, образующаяся при пропускании раствора метавольфрамата через катионит в H-форме. Из водных растворов изополикислота выделяется в виде бесцветных октаэдрических кристаллов, со временем желтеющих из-за превращения в гидратированный оксид вольфрама. Интересно, что ионы водорода, входящие в состав аниона, не могут быть нейтрализованы щелочью, что объясняется необычайной прочностью внутримолекулярных водородных связей.

При pH 1—2 из водных растворов были получены желтые кристаллы декавольфрамата $K_4[W_{10}O_{32}] \cdot 4H_2O$ (рис. 4.22, *в*). Строение аниона этой соли можно представить как соединенные друг с другом два фрагмента $[W_5O_{16}]$, образовавшиеся при удалении одного октаэдра из структуры гексаниобата. Следует отметить, что ионы $W_6O_{19}^{2-}$, построенные аналогично гексаниобатам и гексатанталатам (см. рис. 1.22), получены в неводных средах, например при подкислении раствора вольфрамата натрия в метаноле.

Способность молибдена и вольфрама образовывать большое число разнообразных форм изополисоединений объясняется существованием как тетраэдрических, так и октаэдрических анионных форм и взаимными переходами между ними при изменении кислотности среды.

Во всех полиоксометаллатах октаэдры соединяются между собой при помощи одной или двух связей М—О—М. Первый случай соответствует сочленению октаэдров $[MO_6]$ вершинами, второй — ребрами. Низкая степень полимеризации хроматов по сравнению с молибдатами и вольфраматами обусловлена небольшим радиусом Cr(VI). Размерный фактор объясняет именно тетраэдрическую, а не октаэдрическую координацию хрома(VI) в кислородных соединениях, а наличие двойных связей Cr=O способствует сочленению тетра-

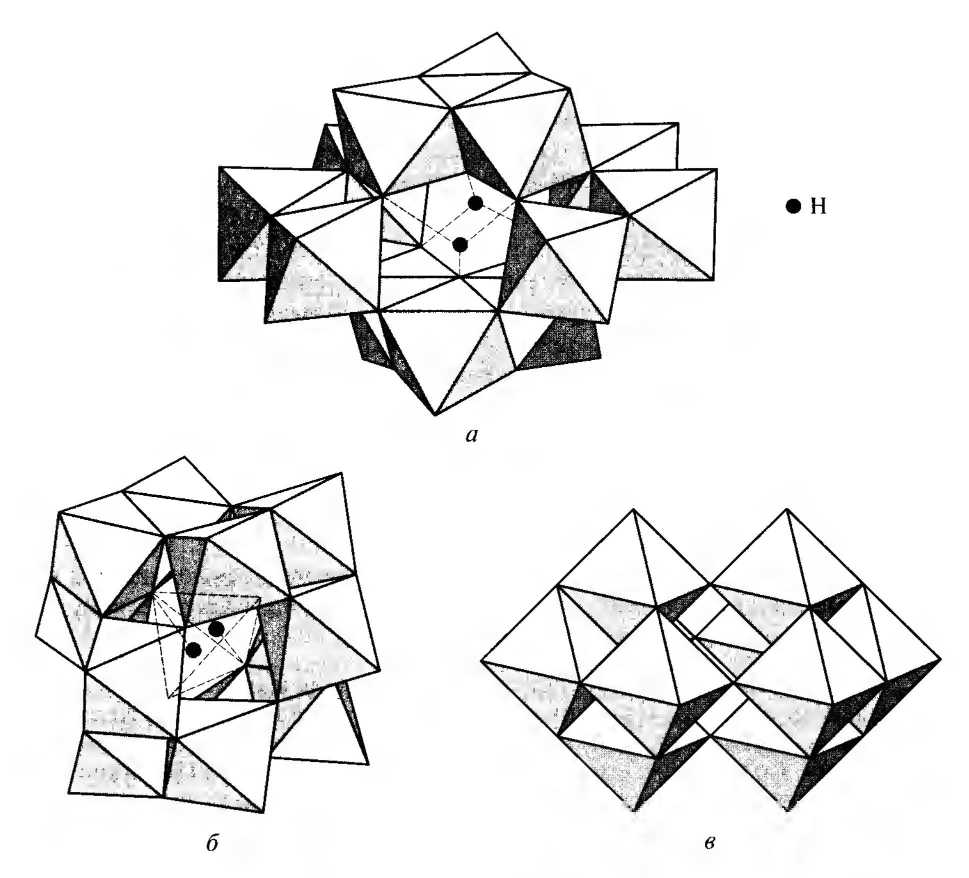


Рис. 4.22. Строение вольфраматов:

а — паравольфрамат $[H_2W_{12}O_{42}]^{10-}$; *б* — метавольфрамат $[H_2W_{12}O_{40}]^{6-}$; *в* — декавольфрамат $[W_{10}O_{32}]^{4-}$ (положение атомов водорода в структуре *а* показано в соответствии с данными нейтронной дифракции, в структуре *б* — условно)

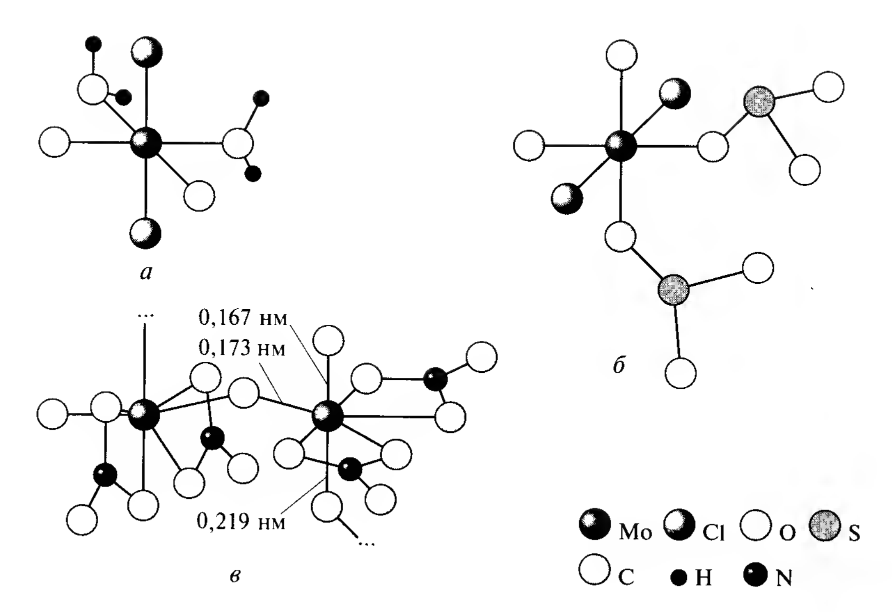


Рис. 4.23. Строение комплексов:
а — $MoO_2Cl_2(H_2O)_2$; *б* — $MoO_2Cl_2(dmso)_2$ (атомы водорода не показаны); *в* — $MoO_2(NO_3)_2$

эдров общими вершинами. Такие цепи оказываются менее прочными, чем сшитые ребрами октаэдры в молибдатах и вольфраматах, именно поэтому в водных растворах полиоксохроматов не существует.

При pH ≈ 1 из растворов молибдатов и вольфраматов осаждаются гидратированные оксиды, которые при дальнейшем увеличении концентрации ионов водорода вновь переходят в раствор в виде катионных форм MoO_2^{2+}, WO_2^{2+}, где молекулы воды дополняют координационную сферу металла до шести. Две связи M=O находятся в этих ионах в *цис*-положении друг к другу, что позволяет использовать для их образования две различные t_{2g}-орбитали. В присутствии анионов, способных выступать в роли лигандов, из растворов могут быть получены оксокомплексы $MoO_2Cl_2(H_2O)_2$ (рис. 4.23, *а*), $MoO_2Cl_2(dmso)_2$ (рис. 4.23, *б*), $MoO_2(acac)_2$:

$$MoO_3 + H_2O + 2HCl = MoO_2Cl_2(H_2O)_2$$

Из растворов молибдатов в концентрированной соляной кислоте были получены кристаллы $Cs_2[MoO_2Cl_4]$, что свидетельствует об образовании анионных оксогалогенидных комплексов*:

$$MoO_2Cl_2(H_2O)_2 + 2Cl^- = [MoO_2Cl_4]^{2-} + 2H_2O$$

С кислотами-окислителями аналогичные соединения ($MoO_2(SO_4)$, $MoO(SO_4)_2$, $WO(ClO_4)_4$) образуются в сильноконцентрированных растворах или в неводной среде: $MoO_3 + SO_3 = MoO_2(SO_4)$. Они являются ковалентными и необратимо гидролизуются водой. Оксосульфат $MoO_2(SO_4)$ существует в виде трех полиморфных модификаций, построенных из октаэдров $[MoO_6]$ и тетраэдров $[SO_4]$, сшитых общими вершинами в слои. Оксонитрат $MoO_2(NO_3)_2$ выделен в виде желтоватых игольчатых кристаллов при

---

* *Coddington J. M., Taylor M. J.* // J. Chem Soc. Dalton Trans. — 1990. — P. 41; *Taylor M. J., Jirong W., Rickard C. E. F.* // Polyhedron. — 1993. — V. 12. — P. 1433.

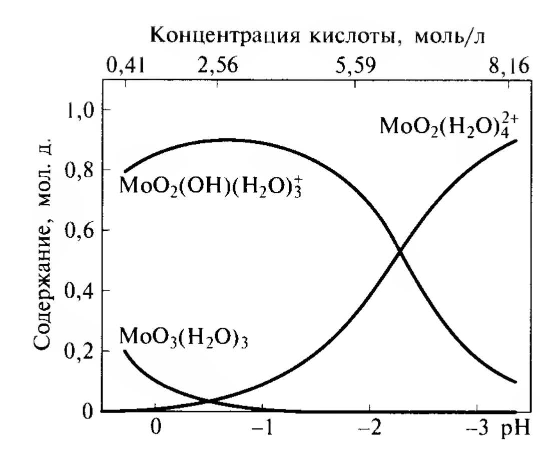


Рис. 4.24. Содержание различных катионных форм молибдена в сильнокислых растворах (без учета димеров)

взаимодействии молибденовой кислоты или гептамолибдата аммония с дымящей азотной кислотой. Вещество построено из цепей, образованных атомами молибдена, соединенными оксомостиками. Каждый атом металла дополнительно образует одну связь Mo=O. Две бидентатные нитратные группы дополняют координационное число молибдена до семи (рис. 4.23, *в*)*.

Как показали новейшие исследования, в 1 М хлорной кислоте 90% молибдена присутствует в виде ионов $[MoO_2(OH)(H_2O)_3]^+$, которые образуются из молибденового ангидрида, находящегося в растворах в форме тригидрата:

$$MoO_3(H_2O)_3 + H^+ \rightleftarrows [MoO_2(OH)(H_2O)_3]^+; \; K = 10.$$

Двухзарядные катионы диоксомолибдена** образуются лишь при концентрации хлорной кислоты более 2 моль/л (рис. 4.24):

$$[MoO_2(OH)(H_2O)_3]^+ + H^+ \rightleftarrows [MoO_2(H_2O)_4]^{2+}; \; K = 5{,}9 \cdot 10^{-3}.$$

4.7. ГЕТЕРОПОЛИСОЕДИНЕНИЯ ЭЛЕМЕНТОВ ШЕСТОЙ ГРУППЫ***

Между октаэдрами, образующими изополианионы, имеются пустоты, в которых могут помещаться различные гетероатомы, например бор, кремний, фосфор, германий, а также многие 3*d*-металлы: хром, марганец, железо, кобальт, никель, цинк. Такие частицы называют *гетерополианионами*, а вещества, в состав которых они входят, — *гетерополисоединениями*. В гетерополианионах гетероатом расположен, как правило, в тетраэдрической или октаэдрической полости, образованной атомами кислорода соседних октаэдров.

Гетерополисоединения синтезируют взаимодействием молибдатов или вольфраматов с растворами, содержащими соединения гетероатомов: в случае неметаллов это тетраэдрические (PO_4^{3-}, $H_2SiO_4^{2-}$) или октаэдрические ($H_2IO_6^{3-}$)

* Данные любезно предоставлены Д. В. Паламарчуком, И. В. Морозовым, С. И. Трояновым (химический факультет МГУ им. М. В. Ломоносова).

** *Cruywagen J. J., Heyns J. B. B.* // Polyhedron. — 2000. — V. 19. — P. 907.

*** *Поп М.* Гетерополи- и изополиоксометаллаты. — Новосибирск: Наука, 1990; *Pope M. T.* // Progr. Inorg. Chem. — 1991. — V. 39. — P. 181; *Khan M. I., Zudieta J.* // Progr. Inorg. Chem. — 1995. — V. 43. — P. 1.

оксоанионы, а в случае металлов — гексааквакомплексы. Например, желтый осадок 12-молибдофосфата (называемый также фосфомолибдатом) образуется при взаимодействии фосфат-ионов с молибденовой жидкостью — раствором гептамолибдата в азотной кислоте:

$$7H_3PO_4 + 12(NH_4)_6Mo_7O_{24} + 51HNO_3 =$$
$$= 7(NH_4)_3[PMo_{12}O_{40}] \cdot 2H_2O\downarrow + 51NH_4NO_3 + 22H_2O$$

Эта реакция используется для качественного определения фосфат-ионов.

Классификация гетерополисоединений основана на координационном полиэдре, в котором находится гетероатом, и на отношении числа атомов металла в анионе к числу гетероатомов.

Тетраэдрические гетерополиметаллаты ряда 1 : 12 имеют строение, в основе которого лежит структурный элемент $[Mo_3O_{10}]$ — цикл из трех октаэдров $[MoO_6]$, связанных общими ребрами. Вся структура состоит из четырех фрагментов $[Mo_3O_{10}]$, соединенных общими вершинами в замкнутый полиэдр. В центре его находится тетраэдрическая полость, занимаемая гетероатомом. В ней могут быть размещены атомы многих неметаллов, имеющих тенденцию к тетраэдрической координации: фосфора, мышьяка, кремния, германия, бора, а также некоторых двухвалентных металлов, например марганца(II) и кобальта(II). Эта структура впервые была установлена Дж. Кеггиным для 12-молибдофосфата аммония* и носит его имя (рис. 4.25, *а*). Соединения со структурой Кеггина устойчивы и не разлагаются концентрированными минеральными кислотами, поскольку вводимые протоны не разрушают связей М—О—М, а гетероатом надежно защищен от внешнего воздействия. Синтез их ведут в сильнокислой среде. Из раствора, полученного взаимодействием фосфорной кислоты с молибденовым ангидридом, могут быть выделены желтые октаэдрические кристаллы 12-молибдофосфорной (фосфомолибденовой) кислоты $H_3[PMo_{12}O_{40}]$: $H_3PO_4 + 12MoO_3 + nH_2O = H_3[PMo_{12}O_{40}] \cdot nH_2O$. Сходными свойствами обладает и 12-молибдокремниевая (кремнемолибденовая) кислота $H_4[SiMo_{12}O_{40}]$, а также аналогичные вольфрамовые кислоты и их соли.

Известно большое число структур, производных от структуры Кеггина. В простейшем случае один из октаэдров $[MO_6]$ может отсутствовать; это приводит к тому, что гетероатом становится более доступным для атаки частиц, находящихся в растворе. Так построен, например, ион $[PW_{11}O_{39}]^{7-}$, способный выступать в роли лиганда по отношению ко многим переходным металлам, например к железу: $K_4[PW_{11}O_{39}Fe(H_2O)]$. Строение аниона $[Co_4(PW_9O_{34})_2(H_2O)_2]^{10-}$ (рис. 4.25, *б*) можно представить как комбинацию двух фрагментов структуры Кеггина, каждый из которых лишен одного из блоков $[W_3O_{10}]$ (они расположены сверху и снизу), находящихся в центре четырех октаэдров $[CoO_6]$, сшитых ребрами в плоский слой.

Другим производным от структуры Кеггина является структура Доусона, в которой два такие же фрагмента структуры Кеггина соединены друг с другом непосредственно (рис. 4.25, *в*). Структура Доусона описывает строение гетерополисоединений ряда 2 : 18, например 18-дифосфовольфрамата аммония $(NH_4)_6[P_2W_{18}O_{62}] \cdot 14H_2O$. Зеленовато-желтые кристаллы этого вещества образуются при длительном кипячении раствора, содержащего 1 моль вольфрама-

---

* *Keggin J. F.* // Proc. Royal Soc. A. — 1934. — V. 144. — P. 175.

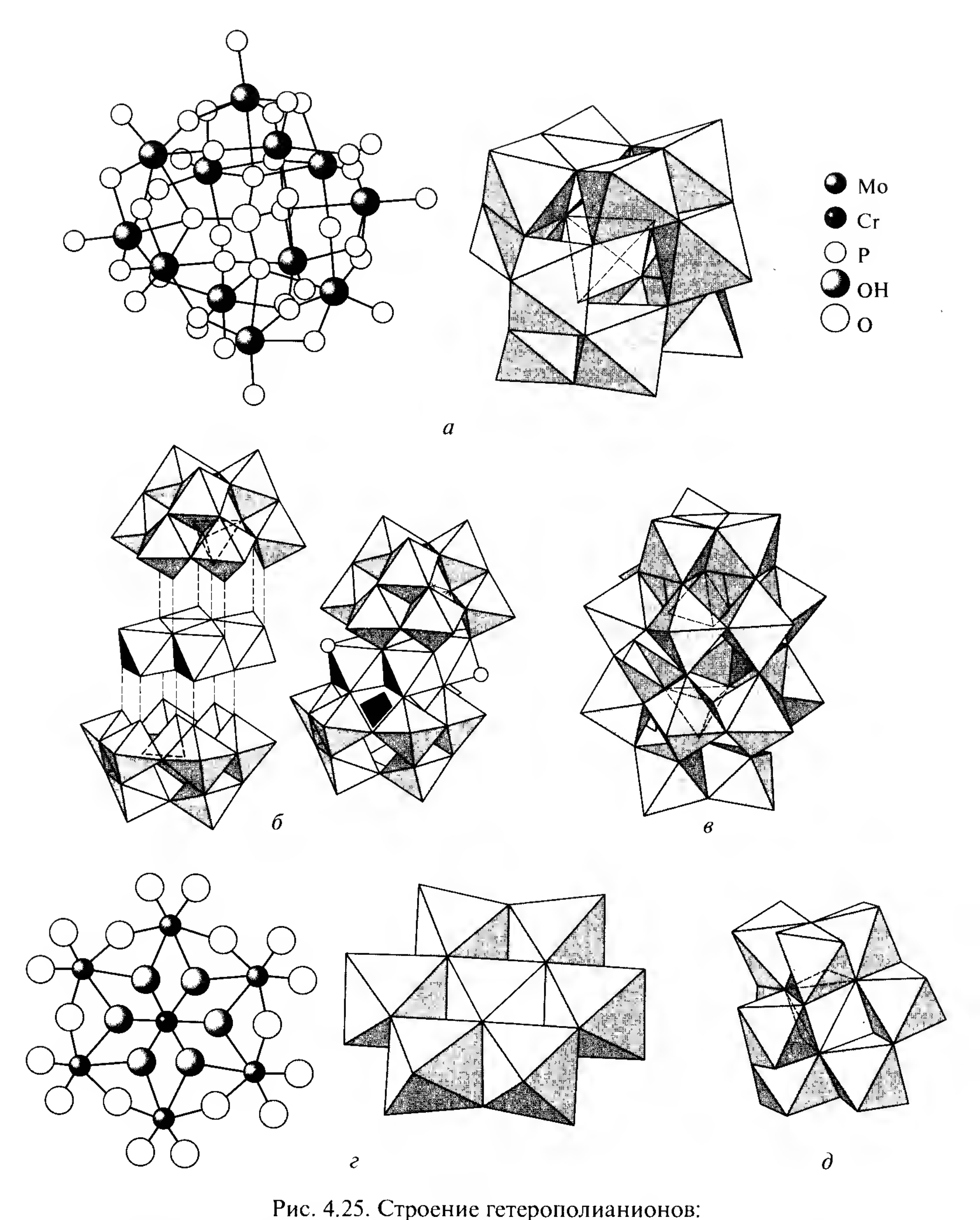


Рис. 4.25. Строение гетерополианионов:

а — структура Кеггина $[PMo_{12}O_{40}]^{3-}$; *б* — $[Co_4(PW_9O_{34})_2(H_2O)_2]^{10-}$; *в* — структура Доусона $[P_2W_{18}O_{62}]^{6-}$; *г* — структура Андерсона $[Cr(OH)_6Mo_6O_{18}]^{3-}$; *д* — $[MnMo_9O_{32}]^{6-}$

та натрия и 4 моля фосфорной кислоты, и последующем его охлаждении. Структуру Доусона можно описать как два аниона со структурой Кеггина, каждый из которых лишен одного из фрагментов $[M_3O_{10}]$, объединенные в единое геометрическое тело.

Многие октаэдрические гетерополиметаллаты ряда 1 : 6 имеют структуру Андерсона (рис. 4.25, *г*), которую сам автор ошибочно приписывал гептамолибдату. Соединения такого строения, например розовый 6-молибдохромат(III) $(NH_4)_3[Cr(OH)_6Mo_6O_{18}]$, голубой 6-молибдоникелат(II), бесцветный 6-молибдоферрат(III) $(NH_4)_3[Fe(OH)_6Mo_6O_{18}]$, желтый 6-молибдородат(III), получены из слегка подкисленных (pH 4—5) водных растворов. Гетероатом в этом случае находится в центре кольца из шести октаэдров $[MO_6]$, связанных общими ребрами. Поскольку катион гетероатома оказывается в центре октаэдра из атомов кислорода, окраска соединений практически идентична окраске гексааквакомплексов этих металлов. Производной от структуры Андерсона, в которой гетероатом надежно изолирован в центре аниона, является структура 9-молибдоманганата аммония $(NH_4)_6[MnMo_9O_{32}] \cdot 6H_2O$ (рис. 4.25, *д*), оранжево-красные кристаллы которого образуются при восстановлении перманганата калия пероксидом водорода в растворе гептамолибдата при pH 4,0—4,5. Известен и темно-красный никелевый аналог этого соединения. Высокая устойчивость гетерополианионов и сильное экранирование гетероатома позволяют стабилизировать марганец и никель в неустойчивой степени окисления и предсказать окраску гексааквaионов $[Mn(H_2O)_6]^{4+}$ и $[Ni(H_2O)_6]^{4+}$, не существующих в растворе. Вольфрам редко образует гетерополисоединения состава 1 : 6 и 2 : 18, поскольку для него в больших полианионах характерно объединение октаэдров через общие вершины, а не ребра.

В качестве гетероатомов в гетерополисоединениях могут выступать более 50 металлов и неметаллов. Гетерополикислоты и их соли с небольшими катионами хорошо растворимы в воде, по мере увеличения размера катиона растворимость уменьшается. На этом основана очистка этих веществ перекристаллизацией или экстракцией органическими растворителями, например диэтиловым эфиром. Твердые гетерополисоединения термически более устойчивы, чем изополиоксометаллаты, многие из них не разлагаются даже концентрированными минеральными кислотами. Это связано с тем, что сами по себе гетерополикислоты являются сильными, поэтому протоны, введенные в систему, не разрушают связей М—О—М, объединяющих октаэдры $[MO_6]$. В щелочных же средах эти связи разрушаются, и полимерные ионы превращаются в мономерные анионы MO_4^{2-}.

Гетерополисоединения интересны как пример высокоорганизованных веществ с большой молекулярной массой: атомы в них строго распределены по определенным позициям. Уникальна и роль гетероатома, который не просто вмещается в готовую полость изополиметаллата, но и организует ее. В зависимости от радиуса, степени окисления и электронной конфигурации гетероатома изменяются длины связей М—О и способ соединения октаэдров $[MO_6]$.

Практическое применение гетерополисоединений связано, главным образом, с их использованием в качестве катализаторов окисления непредельных углеводородов, полимеризации олефинов, эпоксидирования. Фосфорновольфрамовые кислоты служат осадителями для белков, алкалоидов, пуринов и находят применение в качестве аналитических реагентов. На реакциях образования гетерополиоксометаллатов основано качественное определение фосфатов, арсенатов, силикатов, германатов, а также некоторых редких металлов. Гетерополисоединения молибдена находят применение в качестве замедлителей пламени. Они служат эффективными ингибиторами коррозии сталей.

*Молибденовые и вольфрамовые «сини»**

Со времен К. Шееле известно, что при восстановлении растворов молибдатов в кислой среде возникает интенсивное синее окрашивание, названное «молибденовой синью». Коллоидные растворы «си́ней» образуются при действии разнообразных восстановителей, например металлов (цинк, алюминий, молибден), гидразина, гидроксиламина, сульфитов, тиосульфатов, хлорида олова(II), хлорида молибдена(V), при пропускании через раствор сернистого газа, сероводорода, диборана, а также водорода и монооксида углерода (под давлением). Добавление солей, например хлорида аммония, приводит к разрушению коллоида и выпадению синего осадка, растворимого в ионизирующих растворителях (этаноле, этилацетате). Й. Берцелиус приписывал ему формулу $Mo_5O_{14} \cdot nH_2O$, а выполненное в начале XX в. криоскопическое определение молекулярной массы дало состав Mo_3O_8. Основываясь на этих данных, уравнения реакций образования «си́ней» записывали, например, в виде

$$5K_2MoO_4 + 10HCl + H_2S = «Mo_5O_{14}» + 10KCl + S\downarrow + 6H_2O$$

$$5(NH_4)_6Mo_7O_{24} + 7SnCl_2 + 44HCl = 7«Mo_5O_{14}» + 7(NH_4)_2SnCl_6 + 16NH_4Cl + 22H_2O$$

$$10K_2MoO_4 + N_2H_4 + 10H_2SO_4 = 2«Mo_5O_{14}» + N_2 + 10K_2SO_4 + 12H_2O$$

Такие формулы «си́ней» до сих пор встречаются в учебной литературе.

В настоящее время доказано, что «си́ни» представляют собой не гидратированные оксиды молибдена, а нейтральные или анионные гигантские циклические изополисоединения, составленные из октаэдров $[MoO_6]$, связанных ребрами и вершинами в замкнутую тороидальную структуру, напоминающую по форме автомобильную шину, например $Mo_{176}O_{496}(H_2O)_8(OH)_{32}$ (соответствует формуле $Mo_5O_{14,5} \cdot 0,7H_2O$), $Na_{26}[Mo_{142}O_{418}(H_2O)_{58}(OH)_{14}]$, $Na_{14}[Mo_{154}O_{448}(H_2O)_{70}(OH)_{14}]$. Часть атомов молибдена в них находится в высшей степени окисления, часть восстановлена до +5. Отдельные «кольца» соединены друг с другом в параллельные цепи связями Mo—O—Mo (рис. 4.26).

Для этих изополисоединений характерна высокая гидрофильность, обусловленная присутствием большого числа координированных молекул воды. Благодаря высоко развитой поверхности «си́ни» адсорбируются на угле, силикагеле, а также волокнах растительного и животного происхождения. С этим связано их использование при крашении тканей. При восстановлении гидроксиламином образуются гетерополианионы, в которых в качестве гетероатома выступает нитрозил-группа NO, например $[Mo_{154}O_{420}(NO)_{14}(H_2O)_{70}]^{28-}$. Известны также вольфрамовые «си́ни», имеющие сходное строение.

Образование молибденовых и вольфрамовых «си́ней» используется в аналитической химии как чувствительный тест для определения восстановителей.

Дальнейшее восстановление «си́ней» приводит к коричневым растворам, содержащим соединения молибдена в степени окисления +5.

«Си́ни» образуются также при мягком восстановлении гетерополисоединений молибдена и вольфрама со структрой Кеггина. Процесс образования гетерополиси́ни включает два последовательных двухэлектронных переноса и сопровождается протонированием гетерополианиона с сохранением его исходной структуры:

$$[PMo_{12}O_{40}]^{3-} + 2e^- + 2H^+ \rightarrow [H_2PMo_{12}O_{40}]^{3-}$$

$$[H_2PMo_{12}O_{40}]^{3-} + 2e^- + 2H^+ \rightarrow [H_4PMo_{12}O_{40}]^{3-}$$

---

* *Muller A., Krickemeyer E., Meyer J. et al.* // Angew. Chem. Int. Ed. — 1995. — V. 34. — P. 2122; *Muller A., Serain C.* // Acc. Chem. Res. — 2000. — V. 33. — P. 25.

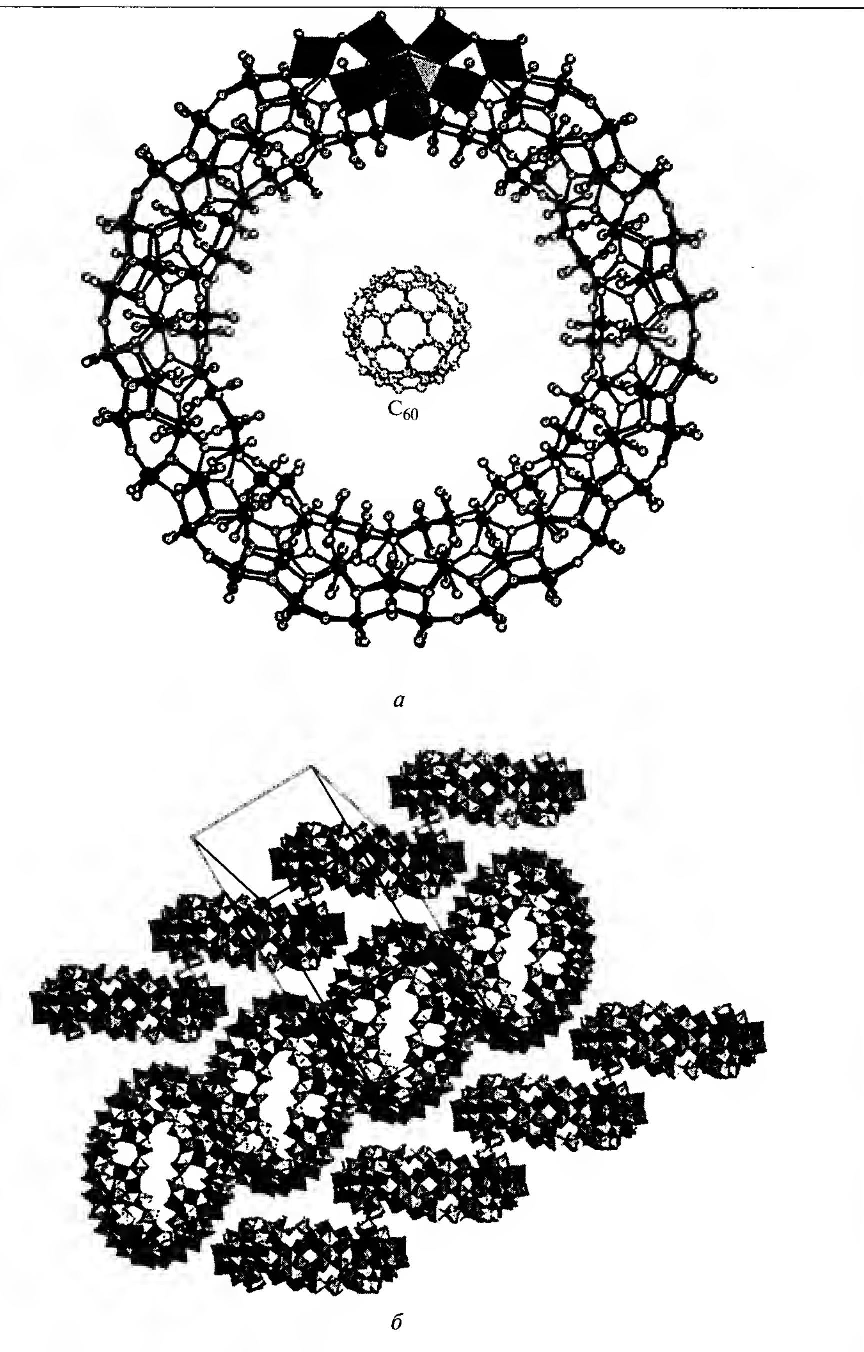


Рис. 4.26. Молибденовые «си́ни»:

а — строение гетерополианиона $[Mo^{+6}_{126}Mo^{+5}_{28}O_{448}(H_2O)_{70}(OH)_{14}]^{14-}$ молибденовой «си́ни» (чтобы оценить размер полости, в центр кольца для сравнения виртуально помещена молекула фуллерена C_{60}); *б* — цепи, образованные из циклических гетерополианионов, соединенных общими атомами кислорода

При этом часть атомов молибдена понижает свою степень окисления до +5. Гетероатом в процессе восстановления не участвует. Наиболее устойчивым оказывается анион $[H_4PMo_{12}O_{40}]^{3-}$, образующийся при принятии исходной частицей четырех электронов. Раствор, содержащий анион $[H_4PMo_{12}O_{40}]^{3-}$, имеет интенсивно синюю окраску с максимумом поглощения при 830 нм, обусловленную *d—d*-переходами в восстановленных атомах молибдена, а также полосой переноса заряда. В случае некоторых вольфраматов со структурой Кеггина, например $Na_6[H_2W_{12}O_{40}]$, восстановление протекает более полно и приводит к коричнево-красным растворам соединений вольфрама(IV)*, содержащим ионы $[H_2W_3^{+4}W_9^{+6}O_{34}(OH)_6]^{3-}$.

---

* *Boskovic C., Sedek M., Brownlee R.T.C. et al.* // J. Chem. Soc. Dalton Trans. — 2001. — P. 187.

Молибденовые и вольфрамовые бронзы

Среди кислородных соединений элементов шестой группы интерес представляют вольфрамовые бронзы, названные так из-за металлического блеска и специфической окраски. Они образуются при восстановлении метавольфрамата натрия водородом при температуре красного каления:

$$2Na_6H_2W_{12}O_{40} + 6H_2 \overset{t}{=} 24Na_{0,5}WO_3 + 8H_2O$$

или при нагревании смеси оксида вольфрама(VI) с щелочным металлом:

$$WO_3 + 0,3Na \overset{t}{=} Na_{0,3}WO_3$$

Состав их в общем виде описывается формулой M_xWO_3, где M — щелочной металл; $x < 1$; степень окисления вольфрама промежуточная между +5 и +6. Окраска вольфрамовых бронз зависит от содержания щелочного металла: при $x \sim 0,9$ они золотисто-желтые; при $x \sim 0,4—0,6$ — красные; при $x \sim 0,26—0,4$ — фиолетово-серые. Бронзы с высоким содержанием щелочного металла ($x > 0,3$) обладают металлической проводимостью и имеют характерный металлический блеск; при более низком содержании металла бронзы являются полупроводниками. Металлические бронзы химически инертны — они не растворимы в воде и не взаимодействуют даже с концентрированными растворами кислот, за исключением плавиковой. При нагревании на воздухе они окисляются до вольфрамата натрия.

Вольфрамовые бронзы $Na_x(W^{+6}W^{+5})O_3$ имеют структуру типа перовскита (см. рис. 1.19), в которой атомы вольфрама размещаются в вершинах, атомы кислорода — в середине ребер, атомы натрия — в центре кубической ячейки. Октаэдры $[WO_6]$ образуют трехмерную сетку, в которой атомы W^{+5} и W^{+6} эквивалентны. Соединение $NaWO_3$ ($x = 1$) не получено, известна фаза с максимальным значением $x = 0,95$ (рис. 4.27, *а*).

Металлическая проводимость бронз уменьшается с ростом температуры, что предполагает наличие зоны проводимости делокализованных электронов. Эта зона, по-видимому, образуется за счет перекрывания t_{2g}-орбиталей атомов вольфрама, но не непосредственно, а через p_π-орбитали атомов кислорода. В полупроводниковых бронзах ширина запрещенной зоны оказывается больше нуля. Указанное изменение совпадает с искажением структуры, при котором прово-

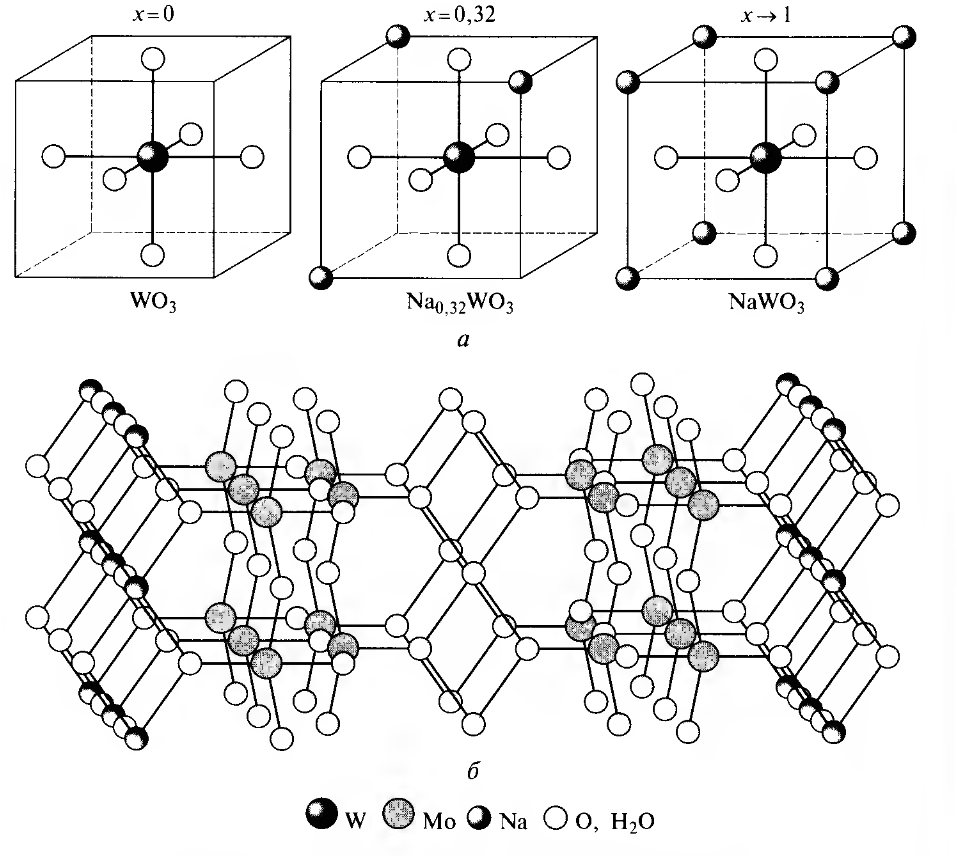


Рис. 4.27. Вольфрамовые и молибденовые бронзы:

а — последовательное заполнение пустот в структуре WO_3 катионами металла; *б* — строение гидратированной молибденовой бронзы

димость осуществляется уже за счет электронов, локализованных на t_{2g}-орбиталях атомов вольфрама.

Для молибдена образование бронз не столь характерно. Они менее устойчивы и получены восстановлением молибдатов при высоких (> 60 кбар) давлениях. Взаимодействие оксида молибдена(VI) с дитионитом или боргидридом натрия в этиловом спирте приводит к образованию гидратированных бронз, в которых катионы щелочного металла интеркалированы между слоями в структуре MoO_3* (рис. 4.27, *б*):

$$2MoO_3 + xNa_2S_2O_4 + 2nH_2O = 2Na_x(H_2O)_nMoO_3 + 2xSO_2\uparrow$$

Они представляют собой темно-синие порошки, не растворимые в спирте и ацетоне; при температуре 350—500 °C обезвоживаются, превращаясь в вещества состава M_xMoO_3. Невысокая стабильность молибденовых бронз по сравнению с вольфрамовыми может быть связана с большей склонностью молибдена(V) к диспропорционированию. Для хрома бронзы не обнаружены.

* *Zhou C.X., Wang Y.X., Yang L.Q., Lin J.H.* // Inorg. Chem. — 2001. — V. 40. — P. 1521.

4.8. ПЕРОКСИДЫ И ПЕРОКСИДНЫЕ КОМПЛЕКСЫ ЭЛЕМЕНТОВ ШЕСТОЙ ГРУППЫ*[1]

Уже в середине XIX в. было известно, что при действии пероксида водорода на подкисленный (pH 2—4) разбавленный раствор дихромата калия возникает синее окрашивание, обусловленное образованием нестабильного пероксида хрома $CrO_5(H_2O)$, имеющего строение $Cr(O_2)_2O(H_2O)$ (рис. 4.28, *а*). Эта реакция и сейчас используется для качественного определения хрома. В индивидуальном виде пероксид хрома выделить так и не удалось, но его устойчивость можно повысить экстракцией эфиром или добавлением пиридина, анилина, бипиридила; при этом происходит замещение молекулы воды на донорный лиганд (рис. 4.28, *б*, *в*):

$$K_2Cr_2O_7 + 4H_2O_2 + H_2SO_4 + py \xrightarrow{\text{py, эфир}} 2CrO(O_2)_2(py) + K_2SO_4 + 5H_2O$$

В слабокислой или нейтральной среде (pH 4—7) взаимодействие раствора дихромата с пероксидом водорода приводит к фиолетовому окрашиванию, обусловленному ионами $[Cr(O_2)_2O(OH)]^-$ (рис. 4.28, *г*)*[2]. Формально их можно представить как результат депротонирования молекулы воды в пероксиде хрома $Cr(O_2)_2O(H_2O)$. Это подтверждено образованием аналогичного окрашивания при действии на эфирный раствор пероксида хрома небольшого количества аммиака или щелочи:

$$Cr(O_2)_2O(H_2O) + OH^- = [Cr(O_2)_2O(OH)]^- + H_2O$$

В индивидуальном виде вещество, содержащее такие ионы, может быть получено в виде аммонийной соли действием пергидроля на охлажденный раствор хромата аммония, подкисленный уксусной кислотой.

При добавлении к эфирному раствору пероксида хрома избытка аммиака происходит восстановление хрома до степени окисления +4: образовавшийся зеленовато-коричневый раствор содержит дипероксокомплекс $Cr(O_2)_2(NH_3)_3$ (рис. 4.28, *д*). Это вещество также может быть получено при действии на хромовый ангидрид аммиака и крепкого раствора пероксида водорода.

В сильнощелочной среде образуются красно-коричневые растворы, содержащие тетрапероксохромат-ионы $[Cr^{+5}(O_2)_4]^{3-}$ в форме кислородного додекаэдра (рис. 4.28, *е*). Они входят в состав твердых солей, например K_3CrO_8. Это вещество служит источником синглетного кислорода*[3]. При низких температурах в нем происходит упорядочение по типу антиферромагнетика*[4].

При действии пероксида водорода на растворы молибдатов и вольфраматов при pH 7—9 происходит замещение атомов кислорода на пероксидные группировки и образование тетрапероксокомплексов $[M(O_2)_4]^{2-}$, окрашенных в красный (в случае молибдена) или желтый (в случае вольфрама) цвет. Они не устойчивы к разложению и выделенные в твердом виде взрываются при нагревании или от удара. Нагревание их водных растворов (pH 8,6—11,8) со-

---

*[1] *Dickman M. H., Pope M. T.* // Chem. Rev. — 1994. — V. 94. — P. 569.

*[2] *Witt S. N., Hayes D. M.* // Inorg. Chem. — 1982. — V. 21. — P. 4014.

*[3] *Peters J. W., Bekowies P. J., Winner A. M., Pitts J. N.* // J. Amer. Chem. Soc. — 1975. — V. 97. — P. 3299.

*[4] *Cage B., Dalal N. S.* // Chem. Mater. — 2001. — V. 13. — P. 880.

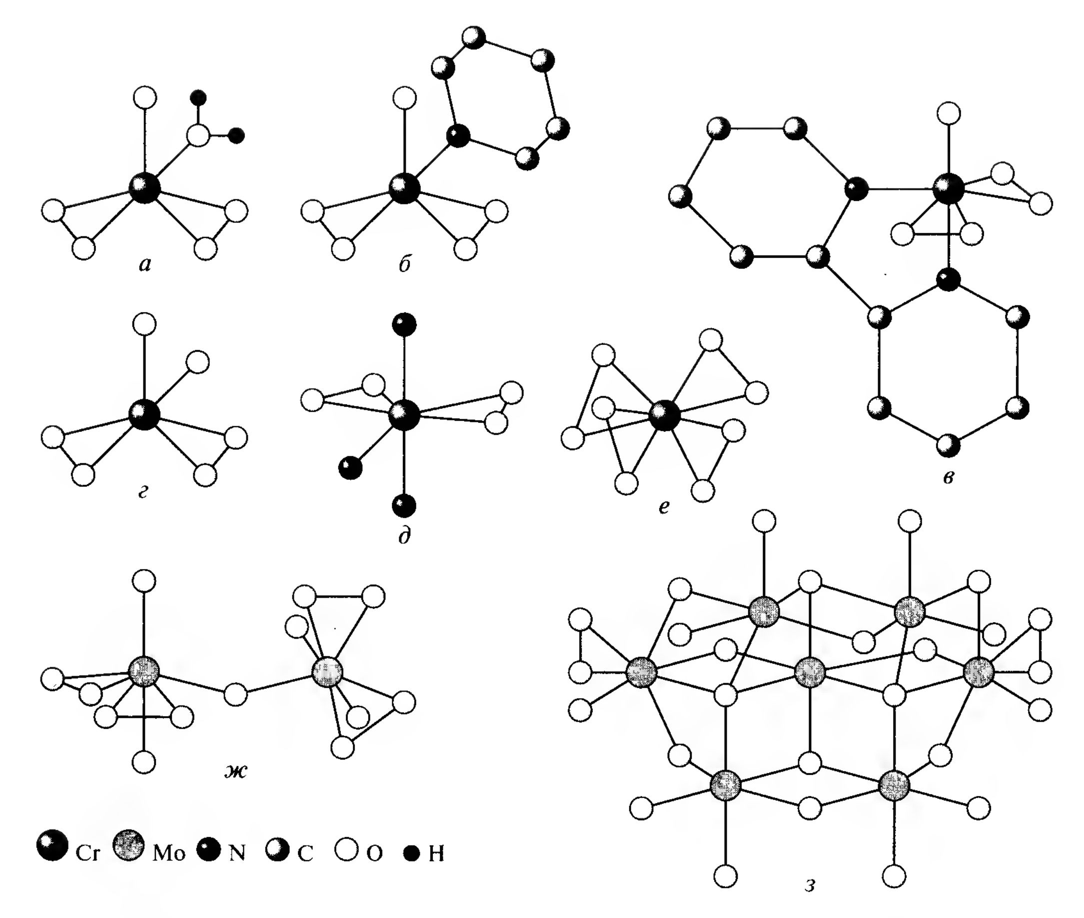


Рис. 4.28. Перекисные соединения хрома (*а—е*) и молибдена (*ж*, *з*):

а — $Cr(O_2)_2O(H_2O)$; *б* — $Cr(O_2)_2O(py)$; *в* — $Cr(O_2)_2O(bipy)$; *г* — $[Cr(O_2)_2O(OH)]^-$; *д* — $Cr(O_2)_2(NH_3)_3$; *е* — $[Cr(O_2)_4]^{3-}$; *ж* — $[Mo_2O_3(O_2)_4(H_2O)_2]^{2-}$; *з* — $[Mo_7O_{22}(O_2)_2]^{6-}$ (атомы водорода не показаны)

провождается выделением значительного количества синглетного кислорода. В сильнощелочной среде они разлагаются, также выделяя кислород, а при подкислении гидролизуются, превращаясь в мостиковые дипероксоанионы (рис. 4.28, *ж*):

$$2[M(O_2)_4]^{2-} + 5H_2O + 2H^+ = [M_2O_3(O_2)_4(H_2O)_2]^{2-} + 4H_2O_2$$

Возможно, что биядерные пероксокомплексы образуются также при растворении порошков молибдена и вольфрама в 30%-м растворе пероксида водорода*.

Интересно, что тетрапероксокомплексы образованы молибденом и вольфрамом в степени окисления +6, а хромом — в степени окисления +5. Возможно, это объясняется малым радиусом иона хрома(VI).

* *Chakravorti M.C.*, *Ganguly S.*, *Bhattacharjee M.* // Polyhedron. — 1993. — V. 12. — P. 55.

При добавлении пероксида водорода к растворам изополимолибдатов и изополивольфраматов образуются разнообразные изополипероксоанионы, в которых пероксидные группировки служат бидентатными концевыми η_2-лигандами. Например, известен пероксомолибдат-ион $[Mo_7O_{22}(O_2)_2]^{6-}$ — аналог гептамолибдата, в котором два атома кислорода замещены на пероксидные группировки (рис. 4.28, *з*).

4.9. ГАЛОГЕНИДЫ И ОКСОГАЛОГЕНИДЫ ЭЛЕМЕНТОВ ШЕСТОЙ ГРУППЫ

Для элементов шестой группы известно большое число соединений с галогенами (табл. 4.5). По мере роста степени окисления, а также с уменьшением порядкового номера металла возрастает ковалентность связи, а следовательно, и кислотный характер галогенида.

Дигалогениды. Дигалогениды хрома представляют собой твердые вещества с центральным атомом, расположенным в центре искаженного октаэдра, что типично для иона с конфигурацией d^4 вследствие эффекта Яна—Теллера. Синтез этих соединений проводят либо восстановлением безводных тригалогенидов водородом, либо взаимодействием хрома с галогеноводородами при температуре 1 000 °С. Иодид (единственный из дигалогенидов) может быть получен прямым синтезом. Все дигалогениды хрома растворимы в воде, где они присутствуют в виде гексааквaионов. Их водные растворы на воздухе мгновенно окисляются, изменяя ярко-синюю окраску на грязно-зеленую. Соединения хрома(II) являются сильными восстановителями, в противоположность дигалогенидам молибдена, довольно устойчивым к действию окислителей.

Недавно в среде тетрагидрофурана (thf) получен оксохлорид:

$$8CrCl_2 + LiOH \cdot H_2O + 3C_4H_9Li + 4(thf) = 2Cr_4OCl_6(thf)_4 + 4LiCl + 3C_4H_{10}$$

Вещество представляет собой зеленые кристаллы, состоящие из тетрамерных молекул, построенных аналогично оксоацетатам двухвалентных металлов (см. т. 2, подразд. 3.7), где роль мостиковых лигандов играют атомы хлора*.

Тригалогениды. Тригалогениды хрома, молибдена и вольфрама (табл. 4.6) также существенно различаются по строению и свойствам. Наиболее известен хлорид хрома(III), или хлорный хром, $CrCl_3$, образующийся в виде фиолетовых чешуйчатых кристаллов при хлорировании хрома или смеси его оксида с углем. Это вещество может быть сублимировано в токе хлора при температуре 600 °С, но при нагревании до этой температуры в инертной атмосфере или в вакууме частично разлагается на дихлорид и хлор.

Строение хлорного хрома можно представить как кубическую плотнейшую упаковку из атомов хлора, октаэдрические пустоты в которой на две трети заполнены атомами хрома таким образом, что вакантные пустоты образуют слои, параллельные слоям октаэдров $[CrCl_6]$ (рис. 4.29, *а*). Это приводит к тому, что отдельные слои из октаэдров $[CrCl_6]$ оказываются связанными между собой лишь слабым ван-дер-ваальсовым взаимодействием, что, в конечном счете, и обусловливает кристаллизацию вещества в виде тонких плоских

* *Cotton F.A., Murillo C.A., Pascual I.* // Inorg. Chem. — 1999. — V. 38. — P. 2746.

Таблица 4.5

Галогениды металлов шестой группы*

Степень окисления металла	CrX_n	MoX_n	WX_n
+2	$CrCl_2$, $CrBr_2$, CrI_2	$MoCl_2$, $MoBr_2$, MoI_2	WCl_2, WI_2
+3	CrF_3, $CrCl_3$, $CrBr_3$, CrI_3	MoF_3, $MoCl_3$, $MoBr_3$, MoI_3	WCl_3, WBr_3, WI_3
+4	CrF_4, $CrCl_4$, $CrBr_4$	MoF_4, $MoCl_4$, $MoBr_4$, MoI_4	WF_4, WCl_4, WBr_4, WI_4
+5	CrF_5	MoF_5, $MoCl_5$, $MoBr_5$, MoI_5	WF_5, WCl_5, WBr_5
+6	CrF_6	MoF_6, $MoCl_6$**	WF_6, WCl_6, WBr_6

* Известно также множество смешанных галогенидов, например: $MoCl_2F_2$, $MoCl_3F$.

** Имеется единственное сообщение (*Mercer M.* // Chem. Commun. — 1967. — P. 119) о синтезе этого вещества (черные кристаллы; температура плавления около 320 °С) по следующей реакции: $MoO_3 \cdot 2H_2O + 5SOCl_2 \rightarrow MoCl_6 + 5SO_2\uparrow + 4HCl\uparrow$

Таблица 4.6

Физические свойства и методы получения некоторых галогенидов металлов шестой группы

Соединение	Окраска	Температура, °С		Метод получения
		плавления	кипения	
CrF_6	Желтая	Нет свед.	Нет свед.	$2CrF_5 + F_2 \xrightarrow{400\,°C;\ 300\ атм} 2CrF_6$
MoF_6	Белая	17,4	34	$Mo + 3F_2 \xrightarrow{400\,°C} MoF_6$
WF_6	»	2,3*[1]	20	$W + 3F_2 \xrightarrow{400\,°C} WF_6$ $WCl_6 + 6HF \xrightarrow{t} WF_6 + 6HCl$
WCl_6	Коричневая	275	347	$W + 3Cl_2 \xrightarrow{400\,°C} WCl_6$ $WO_3 + 3CCl_4 \xrightarrow{450\,°C} WCl_6 + 3COCl_2$
WBr_6	Черно-синяя	309	Нет свед.	$W + 3Br_2 \xrightarrow{t} WBr_6$
CrF_5	Красная	30	117	$2CrO_3 + 5F_2 \xrightarrow{200\,°C} 2CrF_5 + 3O_2$
MoF_5	Желтая	67	213	$5MoF_6 + Mo \xrightarrow{400\,°C} 6MoF_5$
WCl_5	Черно-зеленая	242	276	$2WCl_6 + H_2 \xrightarrow{400\,°C} 2WCl_5 + 2HCl$
CrF_4	Фиолетовая	200*[2]	—	$Cr + 2F_2 \xrightarrow{350\,°C} \alpha\text{-}CrF_4$ $2CrF_5 \xrightarrow[5\ мес]{130\,°C} 2\beta\text{-}CrF_4 + F_2$

Соединение	Окраска	Температура, °C		Метод получения
		плавления	кипения	
$MoCl_4$	Черная	277*2	—	$MoCl_3 + MoCl_5 \xrightarrow{400\,°C} 2MoCl_4$
MoI_4	»	417	—	$2MoCl_5 + 10HI \longrightarrow 2MoI_4 + I_2 + 10HCl$
WCl_4	Черно-коричневая	—	—	$3WCl_6 + 2Al \xrightarrow{450\,°C} 3WCl_4 + 2AlCl_3$
CrF_3	Зеленая	1 100*3	—	$CrCl_3 + 3HF \xrightarrow{500\,°C} CrF_3 + 3HCl$
$CrCl_3$	Красно-фиолетовая	~1 150*3	—	$2Cr + 3Cl_2 \xrightarrow{700\,°C} 2CrCl_3$ $Cr_2O_3 + 3C + 3Cl_2 \xrightarrow{750\,°C} 2CrCl_3 + 3CO$
$CrBr_3$	Темно-зеленая	1 130	—	$2Cr + 3Br_2 \xrightarrow{700\,°C} 2CrBr_3$ $Cr_2O_3 + 3C + 3Br_2 \xrightarrow{750\,°C} 2CrBr_3 + 3CO$
CrI_3	Черная	> 600	—	$2Cr + 3I_2 \xrightarrow{700\,°C} 2CrI_3$
MoF_3	Коричневая	> 800	—	$MoBr_3 + 3HF \xrightarrow{600\,°C} MoF_3 + 3HBr$
$MoCl_3$	Темно-коричневая	1 027	—	$MoCl_5 + H_2 \xrightarrow{250\,°C} MoCl_3 + 2HCl$
$MoBr_3$	Темно-зеленая	700*2	—	$2Mo + 3Br_2 \xrightarrow{350\,°C} 2MoBr_3$
MoI_3	Черная	927	—	$2Mo(CO)_6 + 3I_2 \xrightarrow{105\,°C} 2MoI_3 + 12CO$
WCl_3	Красная	400*2	—	$2WCl_2 + Cl_2 \xrightarrow{240\,°C;\ 5\ ч} 2WCl_3$*4
WBr_3	Черная	> 80*2	—	$2WBr_2 + Br_2 \longrightarrow 2WBr_3$
CrF_2	Зеленая	894	Нет свед.	$CrCl_2 + 2HF \xrightarrow{t} CrF_2 + 2HCl$
$CrCl_2$	Белая	820	1 302	$2CrCl_3 + H_2 \xrightarrow{500\,°C} 2CrCl_2 + 2HCl$ $Cr + 2HCl \xrightarrow{t} CrCl_2 + H_2$
$CrBr_2$	»	842	Нет свед.	$Cr + 2HBr \xrightarrow{t} CrBr_2 + H_2$
CrI_2	Красно-коричневая	790	»	$Cr + 2HI \xrightarrow{t} CrI_2 + H_2$
$MoCl_2$	Желтая	727	1 427	$Mo + COCl_2 \xrightarrow{610\,°C} MoCl_2 + CO$
$MoBr_2$	Оранжевая	> 900*2	—	$2MoBr_3 + Mo \xrightarrow{t} 3MoBr_2$

Соединение	Окраска	Температура, °С		Метод получения
		плавления	кипения	
MoI_2	Черная	~ 730	Нет свед.	$2MoI_3 \xrightarrow{200\,°C;\ вакуум} 2MoI_2 + I_2$
WCl_2	Желтая	600*[2]	—	$3WCl_6 + 4Bi \xrightarrow{335\,°C} 3WCl_2 + 4BiCl_3$

*[1] При давлении 420 мм рт. ст. *[2] С разложением. *[3] Плавится в закрытых системах.
*[4] *Natele A., Glaser J., Meyer H. J.* // Z. Anorg. Allg. Chem. — 2001. — Bd. 627. — S. 244.

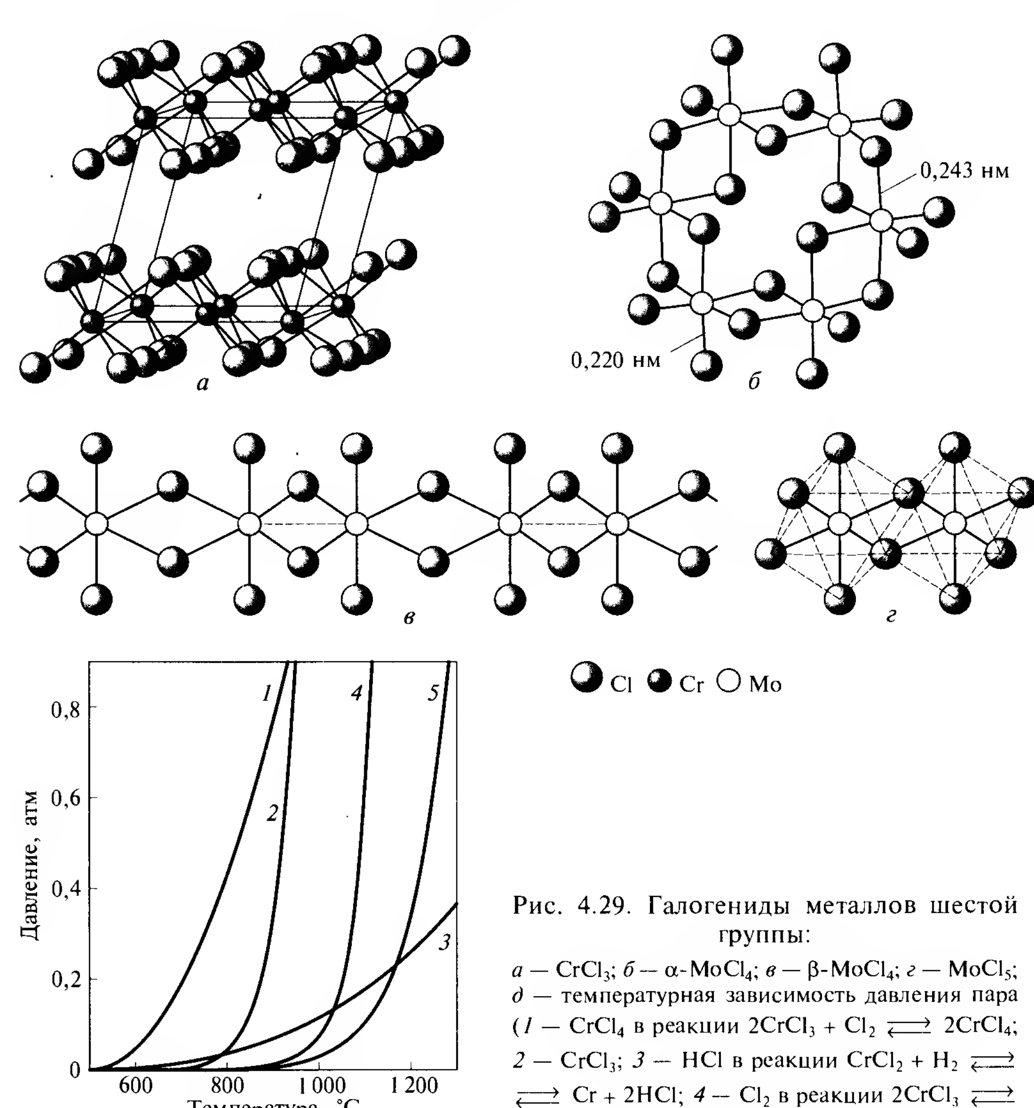


Рис. 4.29. Галогениды металлов шестой группы:

а — $CrCl_3$; *б* — α-$MoCl_4$; *в* — β-$MoCl_4$; *г* — $MoCl_5$; *д* — температурная зависимость давления пара (*1* — $CrCl_4$ в реакции $2CrCl_3 + Cl_2 \rightleftarrows 2CrCl_4$; *2* — $CrCl_3$; *3* — HCl в реакции $CrCl_2 + H_2 \rightleftarrows Cr + 2HCl$; *4* — Cl_2 в реакции $2CrCl_3 \rightleftarrows 2CrCl_2 + Cl_2$; *5* — $CrCl_2$)

чешуек. Благодаря электронной конфигурации d^3 соединения хрома химически инертны. Именно этим объясняется тот факт, что безводные галогениды хрома(III) не растворяются в воде: попав в воду, чешуйки хлорного хрома плавают по ее поверхности, не переходя в раствор. Для приготовления раствора хлорида хрома(III) в воду требуется добавить небольшое количество соли хрома(II) либо восстановителя, например цинка. В этом случае ионы хрома(II), присутствующие в растворе или образовавшиеся при восстановлении хрома(III) цинком, вступают во взаимодействие с хромом(III), находящимся в узлах кристаллической решетки. Обмен электронами между ионами Cr^{2+} (раствор) и Cr^{3+} (кристалл $CrCl_3$) приводит к тому, что в воде оказывается химически инертный ион трехвалентного хрома, а в узле кристаллической решетки — лабильный Cr^{2+}, который без труда самостоятельно переходит в раствор. Процесс продолжается до тех пор, пока все ионы Cr^{3+} не окажутся в растворе (рис. 4.30). Поэтому для растворения хлорного хрома требуется лишь небольшое количество индуктора — ионов хрома(II) или цинка. Именно таким способом хлорид хрома(III) растворяют и в других растворителях, например в тетрагидрофуране, из которого он выделяется в виде сольвата $CrCl_3(thf)_3$. Это вещество в отличие от безводного хлорного хрома хорошо растворимо во многих донорных растворителях и служит удобным исходным соединением для получения производных хрома(III) в неводных средах.

Из водных растворов хлорный хром кристаллизуется в виде гидратов. Напомним (см. подразд. 4.6), что для них наблюдается явление ионизационной, или гидратной, изомерии:

$$\underset{\text{(сине-фиолетовый)}}{[Cr(H_2O)_6]Cl_3} \rightleftarrows \underset{\text{(светло-зеленый)}}{[Cr(H_2O)_5Cl]Cl_2 \cdot H_2O} \rightleftarrows \underset{\text{(темно-зеленый)}}{[Cr(H_2O)_4Cl_2]Cl \cdot 2H_2O}$$

Тетрагалогениды. Из тетрагалогенидов наиболее устойчивы фториды, известные для всех трех элементов. Хлорид и бромид хрома(IV) существуют в газовой фазе в равновесии $2CrX_3 + X_2 \rightleftarrows 2CrX_4$. В виде индивидуального вещества они не выделены, хотя тетраэдрические молекулы $CrCl_4$ стабилизированы в аргоновой матрице.

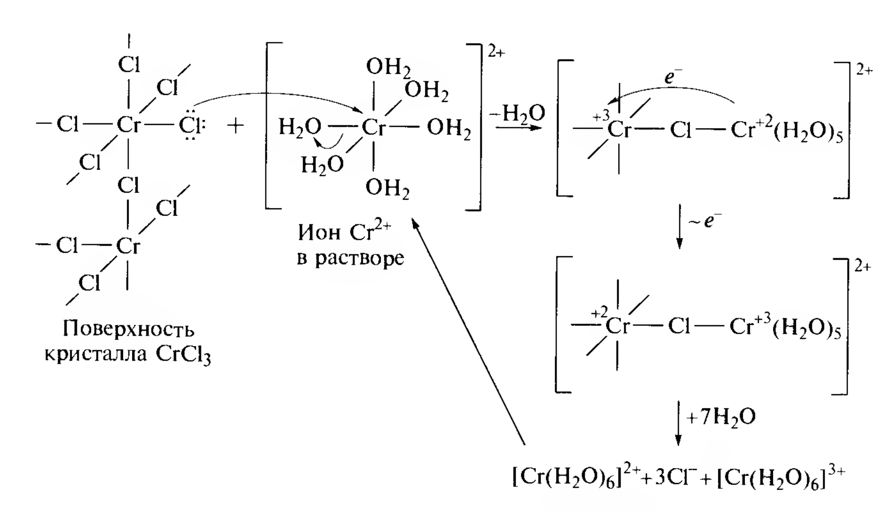


Рис. 4.30. Растворение хлорида хрома(III) в воде

Тетрахлорид молибдена $MoCl_4$ — черное нелетучее вещество, разлагающееся при температуре выше 130 °С. Он существует в виде нескольких модификаций. В α-форме, образующейся при восстановлении пентахлорида молибдена тетрахлорэтиленом или пара́ми бензола, имеются линейные цепи октаэдров [$MoCl_6$], объединенных через противоположные ребра и попарно связанных взаимодействием Mo—Mo (рис. 4.29, *б*). Структура этого соединения аналогична структуре тетрахлорида ниобия. Сходное строение имеет и тетрахлорид вольфрама, в нем длина наиболее коротких связей W—W (0,269 нм) приближаются к связям в металле (0,274 нм)*[1]. Синтез, строение и свойства WCl_4 также хорошо изучены*[2]. β-Модификация $MoCl_4$, полученная восстановлением пентахлорида молибденом, построена из циклических молекул $(MoCl_4)_6$, образованных шестью октаэдрами [MoO_6], связанными общими ребрами (рис. 4.29, *в*). В этой структуре взаимодействия между атомами молибдена не обнаружены*[3]. Известен также тетрабромид молибдена*[4]. Все тетрагалогениды за исключением тетрафторидов легко гидролизуются и при этом диспропорционируют:

$$2MX_4 + H_2O = MX_3 + MOX_3 + 2HX$$

на воздухе окисляются. Частичный сольволиз проходит также в метаноле*[5]:

$$2WCl_4 + 8CH_3OH = [WCl_2(CH_3O)_2(CH_3OH)_2]_2 + 4HCl$$

Из ацетонитрильных растворов WCl_4 кристаллизуются молекулярные сольваты $WCl_4(CH_3CN)_2$.

Пентагалогениды. Пентафториды, известные для всех трех металлов, представляют собой желтые (MoF_5, WF_5) или красные (CrF_5) легколетучие кристаллические вещества, изоструктурные соответствующим галогенидам ниобия и тантала. Они построены из циклических молекул, в которых четыре октаэдра связаны общими вершинами с помощью мостиков M—F—M (см. рис. 3.28, *а*). При небольшом нагревании пентафториды молибдена (165 °С) и вольфрама (30 °С) диспропорционируют:

$$2MF_5 \overset{t}{=} MF_6 + MF_4$$

С солями щелочных металлов они дают фторидные комплексы, например $K[WF_6]$. Пентафторид хрома при нагревании восстанавливается до тетрафторида.

Среди пентахлоридов наиболее изучен $MoCl_5$, образующийся в виде черных кристаллов, состоящих из димеров Mo_2Cl_{10} в виде двух октаэдров [$MoCl_6$], соединенных ребрами (рис. 4.29, *г*). Парамагнетизм этого соединения свидетельствует об отсутствии взаимодействия металл—металл. Пентахлорид молибдена хорошо растворим во многих органических растворителях, в которых присутствует в форме мономера $MoCl_5$. Он способен отнимать кислород от многих кислородсодержащих растворителей, например диметилсульфоксида, образуя связи Mo=O:

$$MoCl_5 + 3(dmso) = MoOCl_3(dmso)_2 + (CH_3)_2SCl_2$$

При растворении $MoCl_5$ в сжиженном сернистом газе образуется оксохлорид $MoOCl_3$. При попадании в воду пентахлорид молибдена гидролизуется, что доказывает его ковалентную природу.

Гексагалогениды. Высшие галогениды подробно изучены лишь для молибдена и вольфрама. Для хрома имеются сведения лишь о существовании гексафторида*[6]. При движении вниз по группе окислительная активность атомов

---

*[1] *Троянов С. И., Снигирева Е. М.* // Журн. неорган. химии. — 2000. — Т. 45. — № 4. — С. 652.
*[2] *Kolesnichenko V., Swenson D. C., Messerle L.* // Inorg. Chem. — 1998. — V. 37. — P. 3257.
*[3] *Mueller U.* // Angew. Chem. — 1981. — V. 93. — P. 697.
*[4] *Pampaloni G., Calderazzo F.* // J. Chem. Soc. Dalton Trans. — 1993. — P. 655.
*[5] *Anderson L. B., Cotton F. A., De Marco D. et al.* // J. Amer. Chem. Soc. — 1981. — V. 103. — P. 5078.
*[6] *Jacobs J., Müller S. P., Willner H.* // Inorg. Chem. — 1992. — V. 31. — P. 5357.

Галогенидные кластеры молибдена и вольфрама

Низшие галогениды молибдена и вольфрама построены из кластеров, кратность связей металл — металл в которых возрастает с увеличением числа *d*-электронов, т.е. по мере понижения степени окисления металла.

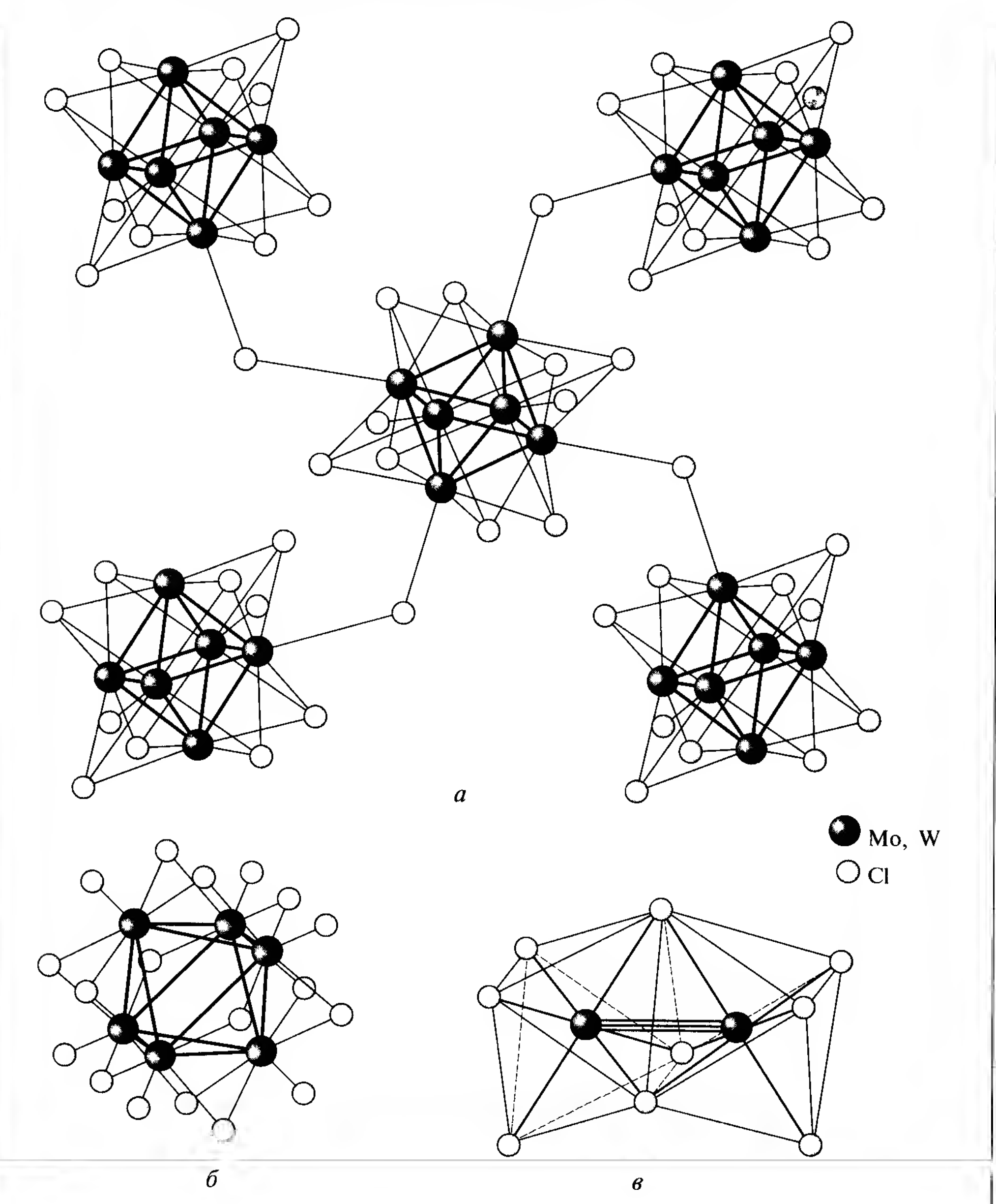


Рис. 4.31. Кластерные галогениды молибдена:
а — фрагмент полимерной структуры $MoCl_2$; *б* — строение WCl_3; *в* — строение иона $[Mo_2Cl_9]^{3-}$

Таблица 4.7

Длина связи Mo—Mo (*d*) и число кластерных скелетных электронов (*n*) в некоторых галогенидных октаэдрических кластерах*

Состав кластера	Строение кластера	*d*, нм	*n*
$MoCl_2$	$[Mo_6Cl_8]Cl_4$	0,261	24
$Cs_2Mo_6Cl_{14}$	$Cs_2[Mo_6Cl_8]Cl_6$	0,261	24
$HgMo_6Cl_{14}$	$Hg[Mo_6Cl_8]Cl_6$	0,262	24
Mo_6SCl_{10}	$[Mo_6SCl_7]Cl_3$	0,262	24
$Mo_6Br_{12} \cdot 2H_2O$	$[Mo_6Br_8]Br_4(H_2O)_2$	0,264	24
$Mo_6S_6Br_2$	$[Mo_6S_6Br_2]$	0,273	22
Mo_6S_8	$[Mo_6S_8]$	0,278	20

* *Шевельков А. В., Варгафтик М. Н.* Металлосодержащие кластеры // Современное естествознание. — М.: Магистр-Пресс, 2000. — Т. 2. — С. 254.

Все дигалогениды молибдена и вольфрама изоморфны и состоят из шестиядерных октаэдрических кластеров $[M_6X_8]^{4+}$ (рис. 4.31, *а*). Центральный атом металла координирован шестью атомами X, четыре из которых, находящиеся в экваториальных положениях, связывают октаэдры $[M_6X_8]^{4+}$ в слои. Устойчивость кластерной группировки обусловлена наличием прочных связей M—M, в образовании которых участвуют 24 валентных электрона. Эти электроны называют *кластерными скелетными электронами*, чтобы отличить их от электронов, участвующих в образовании связей M—Cl. В химических реакциях кластерный ион, не изменяясь, может переходить в другие соединения. Так, при действии щелочей на дихлорид молибдена внешнесферные анионы Cl^- заменяются на группы OH^-. Образуется основание $[Mo_6Cl_8](OH)_4$, которое при взаимодействии с кислотами дает соли. Восемь атомов хлора, входящих в состав кластерной частицы, замещаются с трудом, например, при продолжительном нагревании с другими галогенидами. Расстояние Mo—Mo в октаэдрическом кластере находится в прямой зависимости от числа кластерных скелетных электронов, иными словами, от прочности связей внутри кластерной частицы (табл. 4.7).

Дихлорид молибдена представляет собой желтый порошок, устойчивый на воздухе, не растворимый в воде, но растворимый в спирте, эфире, ацетоне, концентрированных кислотах. При нагревании выше 700 °C он диспропорционирует:

$$3MoCl_2 \xrightarrow{>700\,°C} Mo + 2MoCl_3$$

Галогениды молибдена(II) и вольфрама(II) получают восстановлением высших галогенидов алюминием, амальгамой натрия, магнием, цинком, молибденом, вольфрамом, а даже такими малоактивными металлами, как ртуть и висмут*. В большинстве тригалогенидов молибдена также наблюдается взаимодействие между атомами металла, о чем свидетельствуют магнитные свойства этих соединений. Трихлорид молибдена изоструктурен трихлориду хрома, но с заметной долей взаимодействия Mo—Mo. Трихлорид вольфрама является типичным кластерным соединением, содержащим октаэдры $[W_6Cl_{12}]$, изоструктур-

* *Kolesnichenko V., Messele L.* // Inorg. Chem. — 1998. — V. 37. — P. 3660.

ные октаэдрическим кластерам в низших галогенидах ниобия и тантала (рис. 4.31, *б*). Состав этого вещества — продукта хлорирования дихлорида вольфрама при 100 °С — точнее описывает формула $[W_6Cl_{12}]Cl_6$. Интересно, что бромирование дибромида в тех же условиях приводит к смеси продуктов, в которой обнаружены соединения W_6Br_{14}, W_6Br_{16} и W_6Br_{18}. Все они содержат кластерную группировку $[W_6Br_8]^{n+}$, а в качестве противоинов в них присутствуют либо ионы Br^-, либо цепи Br_4^{2-}, соединяющие между собой отдельные кластеры.

Электролитическое восстановление солянокислых растворов молибденового и вольфрамового ангидридов приводит к образованию красных (в случае молибдена) и зеленых (в случае вольфрама) растворов, содержащих кластерные ионы $[M_2Cl_9]^{3-}$ с кратной связью M≡M. Они представляют собой пару октаэдров, соединенных общей гранью (рис. 4.31, *в*). Кластер $[Mo_2Cl_9]^{3-}$ имеет небольшой магнитный момент, а расстояние Mo—Mo в кластере (0,267 нм) оказывается меньше, чем в металле (0,278 нм). В то же время комплекс $[W_2Cl_9]^{3-}$ диамагнитен, а расстояние W—W в нем (0,242 нм) намного меньше, чем в металле (0,280 нм). Аналогичный хлорохромат(III)-ион $[Cr_2Cl_9]^{3-}$ содержит шесть неспаренных электронов, что доказывает отсутствие взаимодействия металл—металл. В пользу этого говорит и тот факт, что расстояние Cr—Cr в $[Cr_2Cl_9]^{3-}$ (0,312 нм) оказывается больше, чем в металлическом хроме (0,254 нм). Все это свидетельствует об усилении взаимодействия металл—металл и увеличении прочности кластерных частиц с ростом размеров *d*-орбиталей, т.е. в ряду Cr — Mo — W.

переходного металла в высшей степени окисления понижается, что приводит к росту устойчивости галогенидов. Гексафторид хрома устойчив при низких температурах и высоких давлениях; вскрытие ампулы приводит к его диссоциации на пентафторид и фтор:

$$2CrF_6 = 2CrF_5 + F_2$$

С ростом восстановительной активности галогенид-ионов, т.е. в ряду $F^- < Cl^- < Br^- < I^-$, устойчивость галогенидов металлов в высоких степенях окисления уменьшается. Так, гексаиодиды вообще не описаны, гексабромид получен лишь для вольфрама, а пентахлориды известны как для вольфрама, так и для молибдена. Невозможность получения хлорида, бромида и иодида хрома(VI) связана с неизбежностью окислительно-восстановительного взаимодействия хрома(VI) с галогенид-ионами, а также является следствием стерических затруднений при размещении вокруг атома металла крупных атомов галогенов. По этой же причине из гексагалогенидов молибдена и вольфрама неизвестно ни одного иодида и описан лишь бромид WBr_6.

Все гексагалогениды молибдена и вольфрама построены из мономерных октаэдрических молекул MX_6. Интересно, что гексафторид молибдена MoF_6 при комнатной температуре жидкий, а гексафторид вольфрама WF_6 — газ, несмотря на большую молекулярную массу. Высшие хлорид и бромид вольфрама представляют собой твердые вещества. Все гексагалогениды растворимы в жидком фтороводороде, сероуглероде, ацетоне, спиртах, а также в хлорсодержащих органических растворителях. При попадании в воду они последовательно гидролизуются до оксогалогенидов, а затем — до гидратированных оксидов:

$$MX_6 + 2H_2O = MO_2X_2 + 4HX$$

При нагревании гексафториды разлагаются:

$$MX_6 \overset{t}{=} MX_5 + {}^1/_2X_2$$

При взаимодействии гексафторидов с фторидами металлов образуются анионные комплексы $Na_2[MF_8]$. Реакцию обычно проводят в среде жидкого фтороводорода или при взаимодействии паров MF_6 с твердым фторидом металла.

Гексахлориды служат исходными веществами для синтеза амидных, алкоксидных комплексов, а также металлоорганических соединений. Так, при взаимодействии WCl_6 с диметилртутью образуется метилпентахлоровольфрам*:

$$WCl_6 + Hg(CH_3)_2 \xrightarrow{CH_2Cl_2;\ -45\,°C} WCl_5(CH_3) + Hg(CH_3)Cl$$

а с триметилалюминием — гексаметилвольфрам:

$$WCl_6 + 2Al(CH_3)_3 = W(CH_3)_6 + 2AlCl_3$$

При избытке метиллития из него может быть получен анионный комплекс состава $Li_2[W(CH_3)_8]$. Обработка гексахлорида вольфрама литийдиметиламидом приводит к амидному производному $W(N(CH_3)_3)_6$, которое при растворении в спирте переходит в алкоксид $W(OR)_6$. Короткие связи W—N и W—O в этих соединениях указывают на значительную долю p_π—d_π-связывания. Молекулярная орбиталь, на которой находятся электроны π-связи, легко доступна для нуклеофильной атаки. Некоторые нуклеофильные реагенты, например CO_2, способны внедряться по месту связи W—N. Это приводит к образованию N,N-диметилкарбамата при выдерживании гексадиметиламидовольфрама в атмосфере углекислого газа даже при комнатной температуре**:

$$W(N(CH_3)_2)_6 + 3CO_2 = fac\text{-}[W(OC(O)N(CH_3)_2)_3(N(CH_3)_2)_3]$$

Реакции такого типа называют *реакциями внедрения* (англ. *insertion* — внедрение). Они характерны для химии многих тяжелых переходных элементов.

Оксогалогениды. Для всех трех элементов известны оксогалогениды, но наиболее характерны они для молибдена и вольфрама. Часто оксогалогениды выделяются в качестве побочных продуктов при синтезе безводных галогенидов. Поскольку двойная связь M=O очень прочна, оксогалогениды образуются в присутствии даже незначительного количества кислорода и водяного пара. Общим методом их синтеза служит галогенирование оксидов хлором, хлористым тионилом, летучими хлоридами (табл. 4.8):

$$Cr_2O_3 + CrCl_3 \xrightarrow{1\,000\,°C} 3CrOCl$$

Низшие оксогалогениды могут быть также получены восстановлением или разложением высших. Для хрома наиболее характерны высшие диоксогалогениды CrO_2X_2, известные для всех галогенов, за исключением иода и астата. Они имеют молекулярное строение.

Среди высших монооксогалогенидов хрома описан лишь фторид $CrOF_4$ — темно-красные кристаллы, плавящиеся при температуре 55 °C. Он образуется при прямом фторировании хромового ангидрида или при взаимодействии CrO_2F_2 с дифторидом криптона в жидком фтороводороде. Являясь кислотой Льюиса, он образует соли, на-

---

* *Santini-Scampucci C., Riess J. G.* // J. Chem. Soc. Dalton Trans. — 1976. — P. 195.

** *Chisholm M. H., Extine M. W.* // J. Amer. Chem. Soc. — 1974. — V. 96. — P. 6214.

Таблица 4.8

Важнейшие оксохлориды молибдена и вольфрама

Соединение	Окраска	Температура, °С		Метод синтеза
		плавления	кипения	
$MoOCl_4$	Зеленая	103	159	$MoO_3 + 2SOCl_2 \longrightarrow MoOCl_4 + 2SO_2$
$MoOCl_3$	Темно-коричневая	> 200*	—	$2MoOCl_4 \xrightarrow{120\,°C} 2MoOCl_3 + Cl_2$
MoO_2Cl_2	Светло-желтая	175	250	$MoO_2 + Cl_2 \xrightarrow{300\,°C} MoO_2Cl_2$
$WOCl_4$	Красная	211	233	$WO_3 + 2SOCl_2 \xrightarrow{200\,°C} WOCl_4 + 2SO_2$
$WOCl_3$	Оливковая	> 290*	—	$3WOCl_4 + Al \xrightarrow{140\,°C} 3WOCl_3 + AlCl_3$
WO_2Cl_2	Светло-желтая	265	—	$2WO_3 + WCl_6 \xrightarrow{400\,°C} 3WO_2Cl_2$

* С разложением.

пример $Cs[CrOF_5]$. Оксохлорид хрома(V) $CrOCl_3$ получают взаимодействием хромового ангидрида с хлористым тионилом.

Из оксогалогенидов молибдена следует отметить оксохлорид $MoOCl_3$ — темно-коричневые игольчатые кристаллы, состоящие из бесконечных цепей октаэдров $[MoOCl_5]$, соединенных ребрами (рис. 4.32, *а*). *При растворении их в концентрированной HCl образуются зеленые растворы*, содержащие ионы $[MoOCl_5]^{2-}$ с геометрией неправильного октаэдра (рис. 4.32, *б*). При концентрировании из них кристаллизуются твердые оксопентахлоромолибдаты(V), например $(NH_4)_2[MoOCl_5]$. Эти вещества получают также электрохимическим восстановлением гидратированного оксида молибдена в солянокислом растворе или восстановлением молибдатов иодоводородом в концентрированной HCl:

$$2(MoO_3 \cdot H_2O) + 8HCl + 4KCl \xrightarrow{\text{Эл. ток}} 2K_2[MoOCl_5] + Cl_2\uparrow + 6H_2O$$

В воде изумрудно-зеленые кристаллы оксопентахлоромолибдатов(V) полностью гидролизуются, давая коричневые растворы, содержащие оксо- и гид-

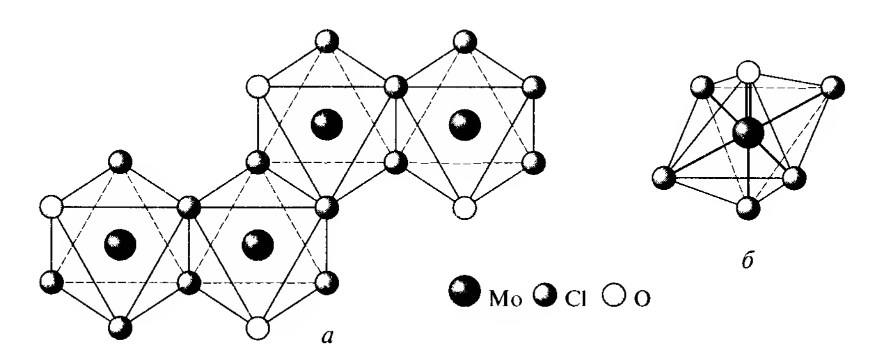


Рис. 4.32. Строение оксохлоридов $MoOCl_3$ (*а*), $[MoOCl_5]^{2-}$ (*б*)

роксокатионы молибдена(V). Оксохлоромолибдаты устойчивы на воздухе и служат исходными веществами для синтеза многих соединений молибдена в низких степенях окисления.

Хлористый хромил

Хлористый хромил, или диоксохлорид хрома(VI), CrO_2Cl_2 представляет собой темно-красную легколетучую жидкость (температура кипения 117 °С), дымящую на воздухе, растворимую в четыреххлористом углероде, сероуглероде, нитробензоле, пятихлористой сурьме. Это вещество состоит из молекул, в которых атом хлора находится в центре искаженного тетраэдра*. Его интенсивная окраска обусловлена полосой переноса заряда. При хранении на свету хлористый хромил разлагается, выделяя хлор. Являясь дихлорангидридом хромовой кислоты, он энергично взаимодействует с водой, превращаясь в смесь соляной и хромовой кислот:

$$CrO_2Cl_2 + 2H_2O = H_2CrO_4 + 2HCl$$

Монохлорангидрид хромовой кислоты $HCrO_3Cl$, называемый хлорохромовой кислотой, в свободном виде не выделен, но его соли — хлорохроматы — известны (см. подразд. 4.6).

Хлористый хромил — сильный окислитель. Он воспламеняется в атмосфере аммиака, превращаясь в смесь оксидов и нитридов хрома, со взрывом реагирует с белым фосфором, энергично окисляет серу, сероводород, фосфин и многие органические вещества, такие как резину, этиловый спирт. Хлористый хромил хорошо растворяет галогены: хлор, бром и иод. Из раствора иода кристаллизуются коричневые кристаллы $Cr_3O_6Cl_2$ — хлорангидрида частично восстановленной трихромовой кислоты:

$$3CrO_2Cl_2 + 2I_2 = Cr_3O_6Cl_2 + 4ICl$$

Это же вещество образуется при нагревании смеси хлористого хромила и хромового ангидрида в запаянной ампуле.

Хлористый хромил получают действием на смесь дихромата и хлорида концентрированной серной кислотой:

$$K_2Cr_2O_7 + 4KCl + 3H_2SO_4 = 2CrO_2Cl_2 + 3K_2SO_4 + 3H_2O$$

пропусканием тока хлороводорода над хромовым ангидридом:

$$CrO_3 + 2HCl = CrO_2Cl_2 + H_2O$$

нагреванием эквимолярной смеси хромового ангидрида и хлорного железа:

$$CrO_3 + FeCl_3 = CrO_2Cl_2 + FeOCl$$

а также взаимодействием хлорохромата калия с серной кислотой, нагреванием смеси хромового ангидрида, ацетилхлорида с небольшим количеством ледяной уксусной кислоты, нагреванием пятихлористого фосфора с дихроматом калия.

Хлористый хромил находит применение в органическом синтезе в качестве окислителя. При взаимодействии его с олефинами в зависимости от условий могут быть получены карбонильные соединения, хлорокетоны, эпоксиды, дихлоралканы.

---

* *Marsden C.J., Hedberg L., Hedberg K.* // Inorg. Chem. — 1982. — V. 21. — P. 1115.

Все оксогалогениды проявляют кислотные свойства и гидролизуются:

$$MoO_2Cl_2 + 4NaOH = Na_2MoO_4 + 2NaCl + 2H_2O$$

$$CrOF_4 + 3H_2O = H_2CrO_4 + 4HF$$

Устойчивость к гидролизу существенно возрастает при движении вниз по группе: оксогалогениды молибдена и вольфрама образуют гидраты $MO_2X_2(H_2O)_2$, в то время как соединения хрома мгновенно разлагаются водой. Это связано с ослаблением кислотных свойств высших гидроксидов этих элементов. В этом же направлении уменьшаются и окислительные свойства оксогалогенидов. Например, хлористый хромил, или диоксохлорид хрома(VI), селективно переводит циклогексан в хлорциклогексан*, а изобутан в хлористый *трет*-бутил** — на этом основано его использование в качестве хлорирующего агента. Для оксохлоридов молибдена и вольфрама окислительные свойства не характерны.

4.10. ХАЛЬКОГЕНИДЫ ЭЛЕМЕНТОВ ШЕСТОЙ ГРУППЫ

Устойчивость сульфидов металлов шестой группы возрастает с ослаблением окислительных свойств атома металла, т.е. по мере понижения степени окисления и при движении вниз по группе. Невозможность получения халькогенидов хрома(VI) объясняется высокой окислительной способностью хрома в высшей степени окисления, в то время как для молибдена и вольфрама такие соединения известны.

При сплавлении хрома с серой образуется блестящая черная масса, состоящая из смеси сульфидов: помимо CrS и Cr_2S_3 в ней присутствуют промежуточные сульфидные фазы Cr_3S_4, Cr_5S_6, Cr_7S_8 (рис. 4.33)***. Черный сульфид хрома(II) может быть осажден из водного раствора солей хрома(II) сульфидом натрия или получен пропусканием сероводорода над безводным хлоридом хрома(II) при температуре 440 °C, восстановлением сульфида хрома(III) водородом или монооксидом углерода. Подобно сульфидам других двухзарядных катионов он имеет структуру типа арсенида никеля. В отличие от сульфида хрома(II) сульфид хрома(III) осадить из водных растворов не представляется возможным вследствие полного взаимного гидролиза компонентов. Чистый кристаллический Cr_2S_3 получают пропусканием тока сухого сероводорода над безводным хлорным хромом:

$$3H_2S + 2CrCl_3 \xrightarrow{600\,^\circ C} Cr_2S_3 + 6HCl$$

Полученный таким способом препарат представляет собой черные гексагональные пластинчатые кристаллы, подобно сульфиду хрома(II) не растворимые в воде и кислотах-неокислителях. Оба сульфида при нагревании на воздухе сгорают, разлагаются концентрированными растворами щелочей, азотной кислотой и царской водкой:

$$Cr_2S_3 + 24HNO_3(\text{конц.}) = 2Cr(NO_3)_3 + 18NO_2\uparrow + 3SO_2\uparrow + 12H_2O$$

---

* *Cook G. K., Mayer J. M.* // J. Amer. Chem. Soc. — 1994. — V. 116. — P. 1855.

** *Cook G. K., Mayer J. M.* // J. Amer. Chem. Soc. — 1995. — V. 117. — P. 7139.

*** Известен также дисульфид хрома CrS_2; см.: *Lafond A., Deudon C.* // Eur. J. Solid State Inorg. Chem. — 1994. — V. 31. — P. 967.

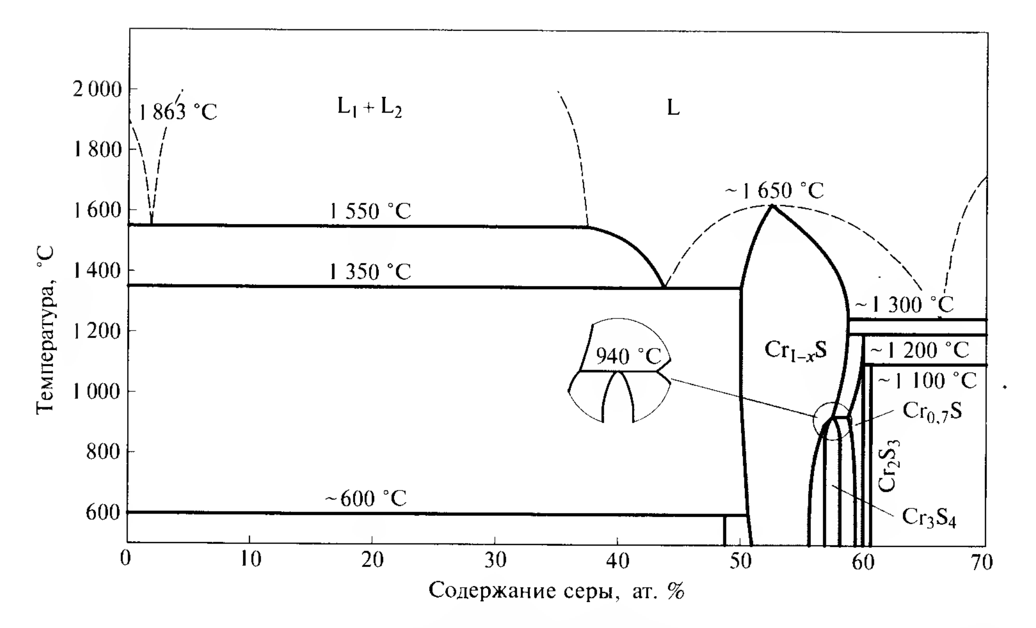


Рис. 4.33. Фазовая диаграмма системы хром—сера (темным показаны области гомогенности сульфидов $Cr_{1-x}S$, $Cr_{0,7}S$, Cr_3S_4; фазы Cr_7S_8 и Cr_5S_6 образуются при температуре 320 и 325 °C соответственно)

Сходными свойствами обладает и сульфид Cr_3S_4, образующийся в виде серо-черного порошка при нагревании смеси Cr_2O_3 и серы в атмосфере водорода.

Известны также тиосоли хрома(III), реально представляющие собой смешанные сульфиды. В водных растворах они устойчивы только в щелочной среде и при избытке сульфид-ионов. Темно-серый порошок тиохромата(III) натрия $NaCrS_2$ получают восстановлением хромата серой в расплавленном карбонате натрия при температуре 800 °C или сплавлением оксида хрома(III) с серой и карбонатом натрия:

$$Cr_2O_3 + 6S + Na_2CO_3 \overset{t}{=} 2NaCrS_2 + 2SO_2 + CO_2$$

Вещество имеет слоистую структуру, в которой слои из октаэдров $[CrS_6]$, соединенных между собой ребрами, разделены ионами натрия. Аналогичное литиевое производное $LiCrS_2$ обладает ионной проводимостью*. При кипячении щелочных растворов тиохроматов щелочных металлов с солями железа(II), кобальта, никеля, серебра, цинка, кадмия, марганца(II) и других металлов в осадок выпадают тиохроматы M^ICrS_2 и $M^{II}Cr_2S_4$. Тонкие пленки тиохромата(III) кадмия образуются также при взаимодействии тиомочевины с солью хрома(III) и аммиакатом кадмия**:

$$2Cr^{3+} + [Cd(NH_3)_4^{2+}] + 4(NH_2)_2CS + 8OH^- = CdCr_2S_4 + 4CH_2N_2 + 8H_2O + 4NH_3$$

Полупроводниковые тиохроматы(III) обладают свойствами антиферромагнетиков и могут использоваться в качестве магнетооптических материалов, оптические свойства которых меняются под воздействием магнитного поля.

---

* *Van Laar B., Ijdo D.J.W.* // J. Solid State Chem. — 1971. — V. 3. — P. 590.

** *Mane R.S., Sankapal B.R., Gadave K.M., Lokhande C.D.* // Mater. Res. Bull. — 1999. — V. 34. — P. 2035.

Для молибдена и вольфрама описаны сульфиды в разных степенях окисления от +2 до +6. При пропускании сероводорода через слабоподкисленные растворы молибдатов и вольфраматов в осадок выпадают коричневые гидраты трисульфидов:

$$(NH_4)_6Mo_7O_{24} + 21H_2S + 3H_2SO_4 = 7MoS_3\downarrow + 3(NH_4)_2SO_4 + 24H_2O$$

Структура этих соединений до сих пор не изучена. В сильнокислой среде раствор приобретает синий или коричневый цвет из-за восстановления молибдат-ионов. Если же в исходный раствор молибдата добавить щелочь, происходит последовательное замещение атомов кислорода в молибдат-ионах: MoO_4^{2-}, $MoSO_3^{2-}$, $MoS_2O_2^{2-}$, MoS_3O^{2-}, MoS_4^{2-} на атомы серы — раствор при этом сначала желтеет, затем становится темно-красным. На холоде из него могут быть выделены красные кристаллы тиосоли, например $(NH_4)_2MoS_4$. Подобно другим тиосолям тиомолибдаты и тиовольфраматы устойчивы лишь в нейтральной и щелочной средах, а при подкислении разлагаются, выделяя сероводород и превращаясь в сульфиды:

$$(NH_4)_2MoS_4 + 2HCl = MoS_3\downarrow + 2NH_4Cl + H_2S\uparrow$$

Тиомолибдат- и тиовольфрамат-ионы имеют форму правильного тетраэдра.

Ионы MoS_4^{2-} благодаря наличию атомов серы способны выступать в качестве мостиковых лигандов, образуя с переходными металлами комплексы, имеющие полимерное строение, например $[Cu(\eta_2\text{-}MoS_4)]_n^{n-}$. Интересно, что тиоаналоги изополимолибдатов и изополивольфраматов до настоящего времени не получены.

Энергии d-орбиталей молибдена и вольфрама ближе по энергии к p-орбиталям серы, чем кислорода, поэтому связь M=S оказывается ковалентной и более прочной, чем связь M=O (M = Mo, W) за счет сильного p_π—d_π-связывания. Это объясняет то, что мягкие основания, например S^{2-}, образуют с молибденом и вольфрамом, являющимися мягкими кислотами, прочные соединения.

Безводные трисульфиды образуются при осторожном нагревании тиосолей аммония:

$$(NH_4)_2MoS_4 \overset{t}{=} MoS_3 + 2NH_3\uparrow + H_2S\uparrow$$

При сильном нагревании они теряют серу:

$$MoS_3 \xrightarrow{t} MoS_2 + S$$

Некоторые тиосоли при нагревании претерпевают внутримолекулярное окисление—восстановление:

$$3WS_4^{2-} \longrightarrow [W^{+4}S(W^{+6}S_4)_2]^{2-} + S_2^{2-} + S^{2-}$$

Тиометаллаты используются для синтеза сложных тиокомплексов, например кубанов, содержащих кластер M_4S_4.

Известны также селенометаллаты — продукты взаимодействия триселенида калия K_2Se_3 с гексакарбонилами молибдена и вольфрама $M(CO)_6$. Соединения, содержащие ионы MTe_4^{2-}, не получены.

При взаимодействии молибдена или вольфрама с серой в широком интервале температур наиболее устойчивыми фазами являются дисульфиды MS_2 с

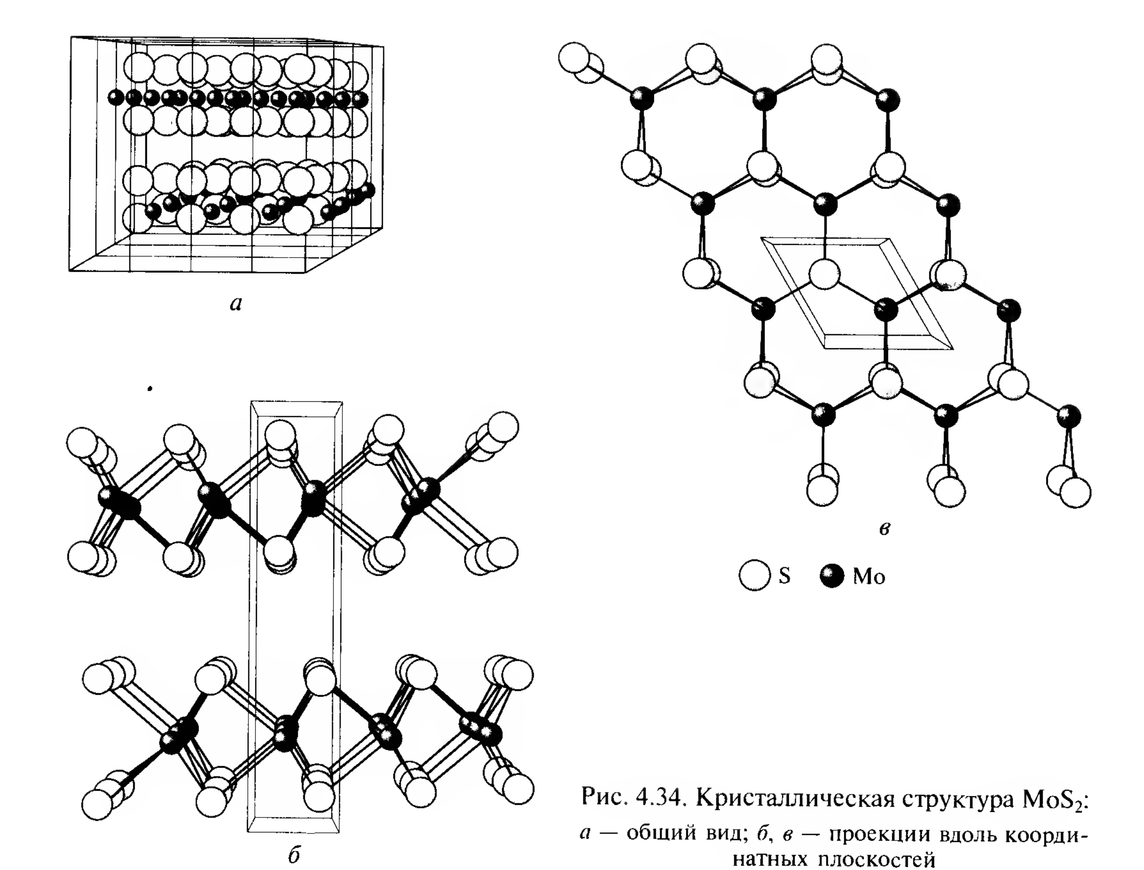


Рис. 4.34. Кристаллическая структура MoS_2:
а — общий вид; *б*, *в* — проекции вдоль координатных плоскостей

двойными слоями из атомов серы, в центре которых в тригонально-призматических пустотах расположены атомы металла (рис. 4.34)*. Двойные слои связаны друг с другом лишь слабыми ван-дер-ваальсовыми силами, что и обусловливает сильную анизотропию свойств вещества — оно мягкое, подобно графиту легко разделяется на отдельные чешуйки. Слоистая структура и химическая инертность объясняют сходство MoS_2 с графитом и его свойства твердой смазки. Как и графит, дисульфиды образуют интеркалированные соединения с щелочными металлами, например Li_xMoS_2. В воде интеркаляты разлагаются, образуя мелкодисперсный порошок дисульфида молибдена.

Природный минерал молибденит MoS_2 настолько мягок, что способен оставлять след на листе бумаги. Благодаря низкому коэффициенту трения его порошок применяют как компонент твердых смазок для двигателей внутреннего сгорания, подшипников скольжения, приборных узлов, работающих под большими нагрузками. Дисульфиды представляют собой тугоплавкие (температура плавления MoS_2 2 100 °С) и достаточно инертные вещества, разлагающиеся лишь при действии щелочей и кислот-окислителей: царской водки, кипящей концентрированной серной кислоты, смеси азотной и плавиковой

* *Калихман В.Л.* // Изв. АН СССР. Неорган. материалы. — 1983. — Т. 19. — № 7. — С. 1060.

Фазы Шевреля и другие тиомолибденовые кластеры

Сульфид Mo_3S_4 представляет собой кластерное соединение, состоящее из группировок $[Mo_6S_8]$, в которых атомы молибдена расположены в вершинах сильно искаженного октаэдра.

Причиной искажения $[Mo_6S_8]$ является его электронодефицитный характер — для заполнения всех связывающих орбиталей недостает четырех электронов. Именно поэтому данное соединение легко вступает в реакцию с металлами — донорами электронов. При этом образуются фазы Шевреля $M_xMo_6S_8$, где M — металл, например Cu, Co, Fe, Pb, Sn, Li.

Многие из этих соединений, названные по имени ученого, впервые синтезировавшего их в 1971 г., имеют кристаллическую решетку типа CsCl, в узлах которой находятся катионы металла и кластерные анионы $[Mo_6S_8]^{2-}$ (рис. 4.35). Электронный переход: $Mo_6S_8 + 2e^- \rightarrow [Mo_6S_8]^{2-}$ приводит к упрочнению кристаллической структуры и усилению связи Mo—Mo. Фазы Шевреля представляют практический интерес благодаря своим электрическим свойствам — они сохраняют сверхпроводимость до температуры 14 K в присутствии сильных магнитных полей, что позволяет их использовать для изготовления сверхмощных магнитов.

Синтез этих соединений обычно проводят отжигом стехиометрических количеств простых веществ:

$$Pb + 6Mo + 8S \xrightarrow{1\,100\,^\circ C} PbMo_6S_8$$

Введение значительных количеств металла в структуру сульфида молибдена приводит к заполнению электронами зоны проводимости, а следовательно, и уменьшению электропроводности.

Например, фаза $Li_xMo_6S_8$ при температуре ниже 5 K при $x = 1$ является сверхпроводником, а при $x = 3,2$ — диэлектриком.

Аналогичные вещества синтезированы в случае селена и теллура, а вот вольфрамовые аналоги фаз Шевреля к настоящему времени неизвестны.

Большое число тиомолибденовых кластеров получено в водных растворах при восстановлении тиомолибдатов. Наиболее известен четырехъядерный кластер $[Mo_4S_4]^{5+}$, в котором атомы серы и молибдена занимают противоположные вершины куба (рис. 4.36).

кислот. При сильном нагревании на воздухе они сгорают, окисляясь до высших оксидов:

$$2MoS_2 + 7O_2 = 2MoO_3 + 4SO_2$$

в атмосфере хлора — до хлоридов $MoCl_5$ и WCl_6.

Удобными способами получения дисульфидов* служат сплавление оксидов MO_3 с избытком серы в присутствии поташа K_2CO_3:

$$2WO_3 + 7S = 2WS_2 + 3SO_2$$

---

* *Bonneau P. R.* // Inorg. Synth. — 1995. — V. 30. — P. 33.

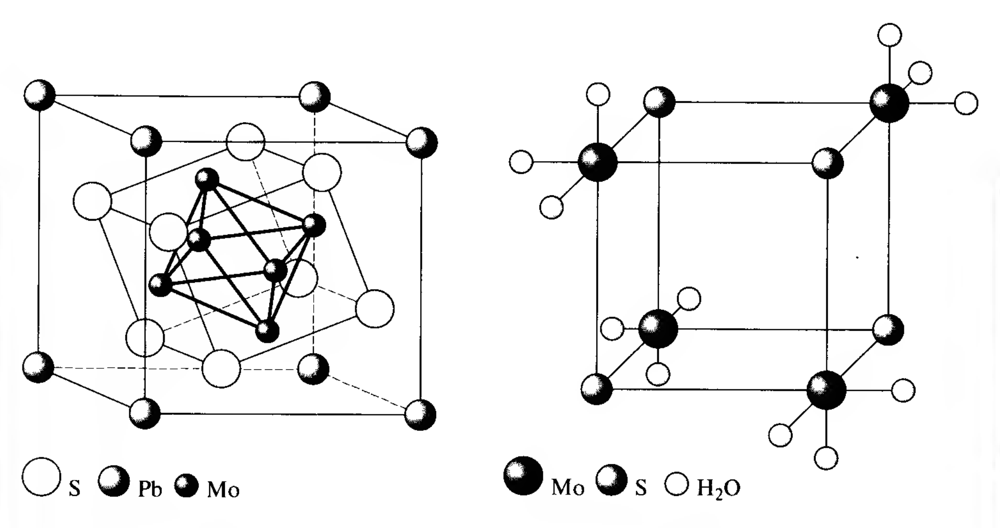


Рис. 4.35. Строение фазы Шевреля $PbMo_6S_8$

Рис. 4.36. Строение кластера состава $[Mo_4S_4(H_2O)_{12}]^{n+}$

Координационная сфера молибдена дополнена до координационного числа шесть молекулами воды или иными лигандами. Группировка $[Mo_4S_4]$ сохраняется при окислении и восстановлении:

$$[Mo_4S_4]^{4+} \xleftarrow{+e^-} [Mo_4S_4]^{5+} \xrightarrow{-e^-} [Mo_4S_4]^{6+}$$

Атомы молибдена способны замещаться на атомы других металлов, например меди или железа, с образованием гетерометаллических кластеров типа $[Mo_3CuS_4(H_2O)_{10}]^{5+}$.

Такие тиокластеры являются активными центрами многих ферментов, например ферредоксина. Изучение соединений, в состав которых они входят, позволит выявить механизм действия нитрогеназы — железомолибденового фермента, играющего важнейшую роль при фиксации азота воздуха бактериями.

взаимодействие пентахлорида молибдена с сульфидом натрия:

$$2MoCl_5 + 5Na_2S = 2MoS_2 + 10NaCl + S$$

Для инициирования этой реакции требуется нагревание, но затем из-за выделения теплоты смесь компонентов сгорает очень быстро.

Дисульфид молибдена также получают взаимодействием карбонила молибдена $Mo(CO)_6$ с сероводородом или восстановлением тиомолибдата аммония гидразином при pH 7—10*.

Из растворов, содержащих ионы молибдена(V), например $[MoOCl_5]^{2-}$, сероводородом может быть осажден сульфид Mo_2S_5. Моносульфид MoS образуется при нагревании стехиометрических количеств молибдена и серы в вакуумированной ампуле.

---

* *Berverkhy I., Afanasiev P.A., Lacroix M.* // Inorg. Chem. — 2000. — V. 39. — P. 5416.

4.11. КАРБИДЫ, НИТРИДЫ И БОРИДЫ ЭЛЕМЕНТОВ ШЕСТОЙ ГРУППЫ

С углеродом хром, молибден и вольфрам, как и другие *d*-металлы, образуют карбиды — твердые и высокоплавкие (температура плавления 2 400—2 800 °С) соединения с делокализованной металлической связью. Получают их взаимодействием соответствующих количеств простых веществ при высокой (1 000—2 000 °С) температуре, а также восстановлением оксидов углеродом, например:

$$2MoO_3 + 7C \overset{t}{=} Mo_2C + 6CO$$

Карбиды — нестехиометрические соединения с широкой (~ 1—3 ат. % углерода) областью гомогенности. В карбидах типа M_2C атомы металла образуют гексагональную плотнейшую упаковку, в октаэдрические пустоты которой статистически внедрены атомы углерода. Монокарбиды МС принадлежат структурному типу NiAs и не являются фазами внедрения. Наряду с исключительной жаростойкостью и тугоплавкостью карбиды обладают высокой коррозионной стабильностью. Например, карбид WC не растворяется даже в смеси азотной и плавиковой кислот, ниже температуры 400 °С не вступает в реакцию с хлором. На основе этих веществ производят сверхтвердые и тугоплавкие сплавы. Твердость монокарбида вольфрама близка к твердости алмаза, поэтому его используют для изготовления режущей части резцов и буров.

Нитриды MN и M_2N получают взаимодействием металлов с азотом или аммиаком, а фосфиды MP_2, MP_4, M_2P — из простых веществ, также при нагревании галогенидов с фосфином. Как и карбиды, это нестехиометрические, очень твердые, химически инертные и тугоплавкие (температуры плавления 2 000—2 500 °С) вещества.

Для молибдена и вольфрама характерны тригалогенонитриды $X_3M{\equiv}N$, в структуре которых плоские квадраты

```
    |         |
  —M≡N···M—
    :         |||
   N         N
   |||         :
  —M···N≡M—
    |         |
```

объединены мостиковыми атомами галогена в слои. Их получают из карбонилов или галогенидов:

$$WBr_6 + [Hg_2N]Br \longrightarrow Br_3W{\equiv}N + 2HgBr_2$$

Атом галогена в галогенонитридах может быть замещен на алкоксид или азид. Вещество $(N_3)_3Mo{\equiv}N$ формально можно рассматривать как деканитрид молибдена MoN_{10}.

Бориды металлов шестой группы в зависимости от содержания бора могут содержать изолированные атомы бора (M_2B), цепи (MB), сетки (MB_2) и трехмерные каркасы (MB_{12}) из атомов бора. Они также отличаются высокой твердостью, жаростойкостью и химической устойчивостью. Термодинамически они стабильнее карбидов. Применяют бориды для изготовления деталей реактивных двигателей, лопаток газовых турбин и т.д.

Контрольные вопросы

1. Для получения мелкого порошка аморфного оксида хрома(III) из дихромата калия его смешивают с серой или хлоридом аммония и прокаливают. По другому способу над нагретым дихроматом калия пропускают ток водорода. Какие химические превращения при этом происходят? Напишите уравнения реакций.

2. При перекристаллизации ацетата хрома(II) из пиридина получено диамагнитное вещество, состав которого может быть записан в виде $Cr(CH_3COO)_2(py)$. Предложите его строение.

3. Ацетанилид $CH_3C(O)NHC_6H_5$ подобно уксусной кислоте способен образовывать с хромом(II) диамагнитные комплексы красного цвета. Изобразите строение такого соединения. Какова кратность связи хром—хром?

4. Пигмент хромовый зеленый, представляющий собой крупнокристаллический оксогидроксид хрома(III), получают сплавлением дихромата калия с борной кислотой и выщелачиванием полученного плава водой. Напишите уравнение реакции. Чем можно заменить борную кислоту?

5. Удобным промышленным способом получения оксида хрома(III) является нагревание смеси твердых дихромата натрия и хлорида аммония. Напишите уравнение реакции.

6. Водный раствор гексагидрата $Cr_2(C_2O_4)_3 \cdot 6H_2O$ не обнаруживает качественных реакций, характерных для оксалат-ионов (не дает осадка с хлоридом бария), а в присутствии ионов цезия из раствора кристаллизуется *трис*-(оксалато)хромат(III) цезия. Выскажите предположение о строении гексагидрата.

7. Серый аморфный порошок тиоцианата $Cr(SCN)_3$ образуется при нейтрализации свежеосажденного гидроксида роданистой кислотой и последующем упаривании раствора над концентрированной серной кислотой. Он хорошо растворим в воде с образованием фиолетовых растворов, в которых качественными реакциями не удается обнаружить ионы Cr^{3+} и SCN^-. При хранении на свету растворы приобретают зеленый цвет, и при добавлении щелочи из них может быть осажден гидроксид хрома(III). Напишите уравнения реакций и выскажите предположение о причинах изменения окраски раствора.

8. Изобразите строение иона $[Cr_3(OH)_4(H_2O)_{10}]^{5+}$. В каких условиях он образуется? Напишите уравнение реакции. Содержатся ли такие ионы в растворах перхлората, ацетата, нитрата, оксалата хрома?

9. Какие кислоты можно, а какие нельзя использовать для создания кислотной среды при окислении перхлората хрома(III) висмутатом натрия? Почему? Напишите уравнения реакций.

10. При добавлении нитрата серебра к концентрированному раствору дихромата калия выпадает темно-красный осадок, который при кипячении становится красно-бурым. Если осаждение проводить в присутствии ацетат-ионов, красно-бурый осадок образуется уже при комнатной температуре. Приведите объяснение и напишите уравнения реакций.

11. В аналитической химии хроматы и дихроматы используют в качестве индикаторов, например, при определении ионов серебра методом титрования. К исследуемому раствору добавляют дихромат калия, при этом выпадает красный осадок хромата серебра. Раствор с осадком титруют стандартным раствором хлорида натрия до тех пор, пока осадок не изменит цвет на белый. На какой реакции основано титрование? Для ответа на вопрос воспользуйтесь справочными данными произведений растворимости солей.

12. В кристалле CrF_2, имеющем искаженную структуру рутила, четыре экваториальных атома фтора удалены от атома хрома на 0,2 нм, а два аксиальных — на 0,243 нм. Объясните этот факт.

Глава 5

ХИМИЯ ЭЛЕМЕНТОВ СЕДЬМОЙ ГРУППЫ

5.1. ОБЩАЯ ХАРАКТЕРИСТИКА

К элементам седьмой группы принадлежат переходные металлы марганец $_{25}$Mn, технеций $_{43}$Tc, рений $_{75}$Re и борий $_{107}$Bh. В их атомах в основном состоянии внутренние $(n-1)d$-электронные оболочки завершены наполовину, что в случае марганца приводит к повышению устойчивости степени окисления +2 (табл. 5.1).

Соединения марганца были известны алхимикам задолго до открытия этого элемента (рис. 5.1). Еще в Древнем Египте фиолетовую окраску стекол получали добавлением в шихту оксида марганца. Металлический марганец впервые был выделен в 1774 г. шведскими учеными К. В. Шееле и Дж. Г. Ганом нагреванием диоксида MnO_2 со смесью угля и нефти. В 1870 г. Д. И. Менделеев на основании Периодического закона предсказал существование двух неизвестных более тяжелых аналогов марганца — «экамарганца» (атомная масса 100) и «двимарганца» (атомная масса 190). Оба эти элемента были открыты в первой половине XX в.: в 1925 г. научной группой В. Ноддака в осно́вном силикате бериллия, железа и лантаноидов был обнаружен элемент с порядковым номером 75, названный рением (по имени реки Рейн), а в 1937 г. итальянские исследователи К. Перрье и Э. Сегре открыли элемент с порядковым номером 43 в продуктах бомбардировки ядер молибдена дейтронами в циклотроне:

$$^{98}_{42}\mathrm{Mo} + ^{2}_{1}\mathrm{D} = ^{99}_{43}\mathrm{Tc} + ^{1}_{0}n$$

Он получил название технеций (греч. τεχνικος — искусственный).

Радиоактивный элемент борий впервые был получен в 1981 г. в Дармштадте (Германия) по реакции

$$^{209}_{83}\mathrm{Bi} + ^{54}_{24}\mathrm{Cr} \rightarrow ^{262}_{107}\mathrm{Bh} + ^{1}_{0}n$$

затем бомбардировкой ядер берклия ядрами неона:

$$^{249}_{97}\mathrm{Bk} + ^{22}_{10}\mathrm{Ne} \rightarrow ^{266}_{107}\mathrm{Bh} + 5\,^{1}_{0}n$$

$$^{249}_{97}\mathrm{Bk} + ^{22}_{10}\mathrm{Ne} \rightarrow ^{267}_{107}\mathrm{Bh} + 4\,^{1}_{0}n$$

Есть сведения, что борий образует оксохлорид BhO_3Cl, проявляя степень окисления +7. Он назван в честь выдающегося датского физика Нильса Бора.

У элементов седьмой группы очень мало стабильных изотопов: у марганца всего один, у рения — два (^{185}Re 37,4 % и ^{187}Re 62,6 %), у технеция они вообще отсутствуют — это радиоактивный элемент. Наиболее долгоживущий изотоп

Таблица 5.1

Свойства элементов седьмой группы

Свойство	Mn	Tc	Re
Заряд ядра	25	43	75
Атомная масса	54,938	98,906	186,207
Число стабильных изотопов	1	—	2
Электронная конфигурация	$[Ar]3d^5 4s^2$	$[Kr]4d^6 5s^1$	$[Xe]4f^{14} 5d^5 6s^2$
Энергия ионизации, кДж/моль:			
первая	716,88	702,41	760,3
вторая	1 505,2	1 476,2	1 601,7
третья	3 251,5	2 846,3	2 509
четвертая	4 940,0	4 438	3 666
пятая	6 985,5	5 307	4 221
шестая	9 166,1	7 719	6 175
седьмая	11 510,7	—	7 622
Металлический радиус*[1], нм	0,130	0,136	0,137
Ионный радиус*[2], нм:			
M(VII)	0,040*[3]	0,056	0,071
M(VI)	0,041*[3]	—	0,066
M(V)	—	—	0,066
M(IV)	0,068	0,078	0,077
M(III)	0,072/0,079*[4]	—	—
M(II)	0,081/0,097*[4]	—	—
Электроотрицательность:			
по Полингу	1,55	1,90	1,90
по Оллреду—Рохову	1,60	1,36	1,46
Степень окисления*[5]	(−1), 0, (1), 2, 3, 4, (5), 6, 7	(−1), 0, (1), (2), (3), 4, (5), 6, 7	(−1), 0, (1), (2), 3, 4, 5, 6, 7

*[1] Для координационного числа 12.

*[2] Для координационного числа 6, если не указано иначе.

*[3] Для координационного числа 4.

*[4] В числителе указан радиус для низкоспинового, в знаменателе — для высокоспинового состояния.

*[5] В скобках приведены неустойчивые степени окисления.

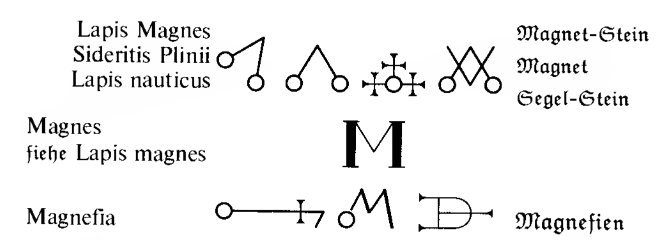


Рис. 5.1. Алхимические символы марганца (1755)

технеция ^{98}Tc является β-излучателем с периодом полураспада $4{,}2 \cdot 10^6$ лет. Выделяемые им β-частицы имеют невысокую (397 кэВ) энергию, а их испускание не сопровождается γ-излучением. Поэтому работа с соединениями технеция в количестве менее 20 мг не представляет опасности. Предосторожности необходимы при использовании растворов технециевой кислоты $HTcO_4$ из-за летучести ее ангидрида.

Из табл. 5.1 следует, что при движении вниз по группе атомные радиусы увеличиваются, но не равномерно. Изменение ионных радиусов в этом ряду носит более сложный характер, связанный с возможностями реализации различных координационных чисел и спиновых (низко- и высокоспинового) состояний. Незначительное возрастание атомного радиуса при переходе от марганца к технецию обусловлено формированием нового электронного слоя. При переходе от технеция к рению, несмотря на появление электронов на шестом энергетическом уровне, радиус атома практически не изменяется. Это объясняется тем, что рений расположен в шестом периоде после лантаноидов: рост радиуса из-за образования нового электронного уровня компенсируется сжатием электронных оболочек при заполнении электронами 4*f*-оболочки в группах элементов (Zr—Hf, Nb—Ta, Mo—W).

Наиболее наглядно лантаноидное сжатие проявляется в значениях ионных радиусов: ионные радиусы рения меньше ионных радиусов технеция в одинаковых степенях окисления. Это приводит к гораздо большему сходству в свойствах химических соединений двух элементов и их существенному отличию от аналогичных соединений марганца. На это указывают также близкие значения электроотрицательностей (см. табл. 5.1).

Очевидна неравноценность разных степеней окисления этих элементов: так, для марганца характерны степени окисления +2 с электронной конфигурацией d^5, отвечающей наполовину заселенному *d*-подуровню, и +4 с конфигурацией d^3, соответствующей максимальной энергии стабилизации кристаллическим полем в октаэдрическом окружении. В то же время технеций и рений в водных растворах существуют преимущественно в высшей степени окисления. Таким образом, в ряду Mn — Tc — Re устойчивость соединений в высоких степенях окисления возрастает. Например, в случае марганца устойчивы оксиды MnO, Mn_3O_4, MnO_2 и очень не стабилен Mn_2O_7. Напротив, высшие оксиды технеция и рения M_2O_7 (M = Tc, Re) кипят выше 300 °C без разложения. Среди галогенидов технеция и рения существуют хлориды $TcCl_6$ и $ReCl_6$, тогда как для марганца достоверно доказано образование только $MnCl_2$. При образовании химических соединений затраты энергии на атомизацию металлов и разрыв связей в реагирующих с ними молекулах O_2 и Cl_2 для каждого элемента одинаковы в соответствующих реакциях и компенсируются выделением энергии при формировании новых связей металлов с кислородом или хлором. Уменьшение суммарных энергий ионизации от Mn к Re (см. табл. 5.1) облегчает образование большего числа связей технеция и рения с другими элементами, что стабилизирует высокие степени окисления металлов.

Наполовину заселенная симметричная электронная d^5-оболочка в случае Mn, соответствующая синглетному терму основного состояния, отличается повышенной устойчивостью. Существенный вклад в ее стабильность вносит обменная энергия отталкивания электронов, максимальная в случае d^5-электронов с параллельными спинами. Этим определяется самая высокая устойчи-

вость соединений марганца в степени окисления +2 по сравнению с соединениями соседних элементов 3*d*-металлов: хрома и железа — в той же степени окисления. У технеция и рения различие в энергиях электронных уровней *ns* и $(n-1)d$ по сравнению с марганцем становится менее заметным. Это облегчает их участие в окислительно-восстановительных реакциях и приводит тем самым к повышению устойчивости высших степеней окисления.

При сравнении энергий ионизации в группе Mn — Tc — Re следует обратить внимание на их немонотонное изменение (см. табл. 5.1). Первая энергия ионизации понижается от марганца к технецию из-за увеличения размера атома и ослабления связи валентного электрона технеция с ядром. Но при переходе к рению, несмотря на весьма близкие размеры атомов, происходит сильное повышение первой энергии ионизации. Это обусловлено инертностью электронной пары $6s^2$, характерной и для других элементов шестого периода, что способствует высокой устойчивости металлического рения к действию окислителей. Благодаря увеличению энергий ионизации для металлов седьмой группы можно ожидать существования всех положительных степеней окисления. Такие соединения действительно получены, но их стабильность различается весьма сильно.

Для марганца наиболее характерны соединения со степенями окисления +2, +4, +7. Вместе с тем легко доступны и производные марганца в степенях окисления 0, +3, +6. Для технеция типичные степени окисления +4, +6, +7; для рения +6, +7. Химия технеция и рения характеризуется легкостью взаимных превращений соединений с разными степенями окисления. В высшей степени окисления марганец значительно более сильный окислитель по сравнению с технецием(VII) и рением(VII). В этом отношении он даже превосходит соседний элемент хром(VI). Благодаря возможности спаривания *d*-электронов под действием лигандов сильного поля создаются условия для акцептирования электронных пар лигандов на освободившиеся орбитали центрального атома с образованием отрицательных степеней окисления –3, –2, –1 в карбонильных и нитрозильных производных.

При движении по группе по мере роста размера *d*-орбиталей и повышения степени их перекрывания увеличивается энергия ковалентных связей металл—металл, составляющая для марганца 121 кДж/моль, для технеция 263 кДж/моль, для рения 293 кДж/моль. Это приводит к росту прочности металлической решетки, температур плавления и кипения, твердости и устойчивости к внешним воздействиям. Другим следствием этого является стремление технеция и рения сохранить связи металл—металл в химических соединениях путем образования кластеров. Низшие степени окисления у элементов седьмой группы реализуются преимущественно в соединениях с π-акцепторными лигандами CO, CNR, CN^-, стабилизированных с помощью обратного донирования электронной плотности $M \rightarrow L$. Примерами служат гексацианометаллаты(I) $K_5[M(CN)_6]$ (M = Mn, Tc, Re), получаемые восстановлением цианидных комплексов в степени окисления +2 амальгамой калия в жидком аммиаке.

Для марганца характерны координационные числа 4 и 6, хотя в некоторых комплексах, например в тетранитратоманганате $[Mn(NO_3)_4]^{2-}$, содержащем четыре бидентатные нитратные группы, оно достигает восьми (табл. 5.2). В химии технеция и особенно рения высокие координационные числа встречаются более часто, что объясняется ростом ионных радиусов.

Диаграммы Фроста элементов седьмой группы

На рис. 5.2 приведена зависимость вольт-эквивалентов от степеней окисления для марганца, технеция и рения (диаграмма Фроста).

Проведем анализ такой диаграммы для марганца.

- Частицы, вольт-эквиваленты которых находятся выше прямой, связывающей соседние точки диаграммы (например, отвечающие ионам MnO_4^{2-} и Mn^{3+}) имеют тенденцию к диспропорционированию.
- Частицы, вольт-эквиваленты которых находятся ниже прямой, соединяющей соседние точки диаграммы (например, MnO_2), в растворах не диспропорционируют.
- Сильные окислители находятся в правой верхней части диаграммы (MnO_4^-).
- Восстановители расположены в левой нижней части диаграммы (Mn).
- Диаграмма Фроста характеризует термодинамическую устойчивость частиц в растворе к окислению и восстановлению. В некоторых случаях даже термодинамически возможные реакции протекают с крайне низкой скоростью, т.е. реально не осуществимы. Так, перманганат-ион должен окислять воду до кисло-

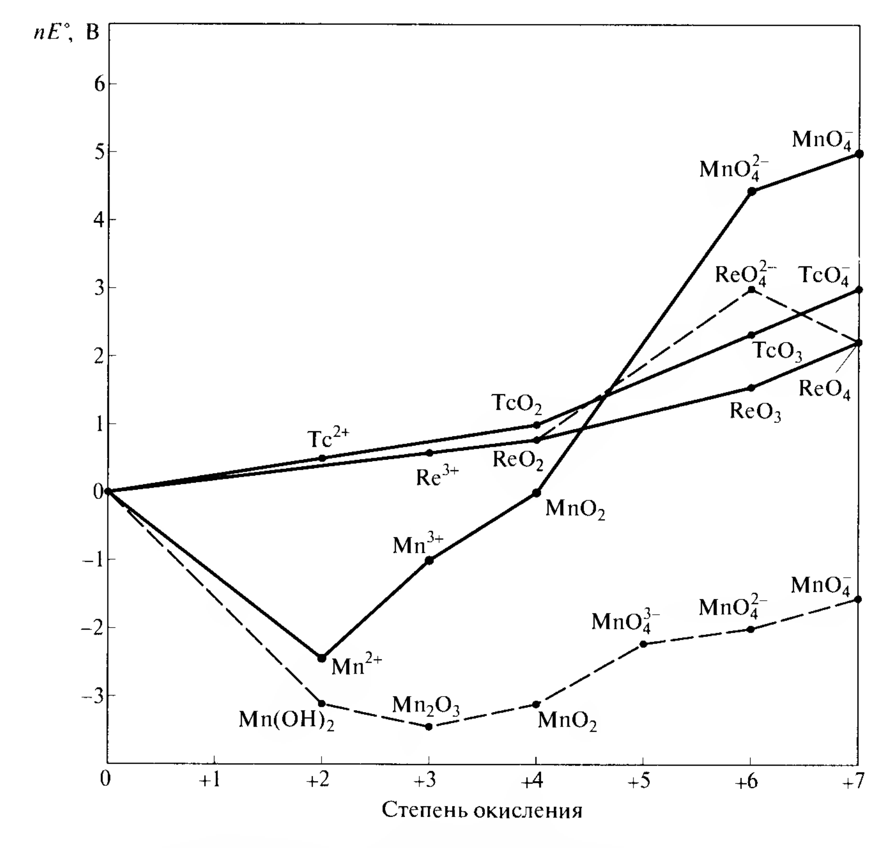


Рис. 5.2. Диаграмма Фроста для элементов седьмой группы при pH 0 (сплошные линии) и pH 14 (пунктирные линии)

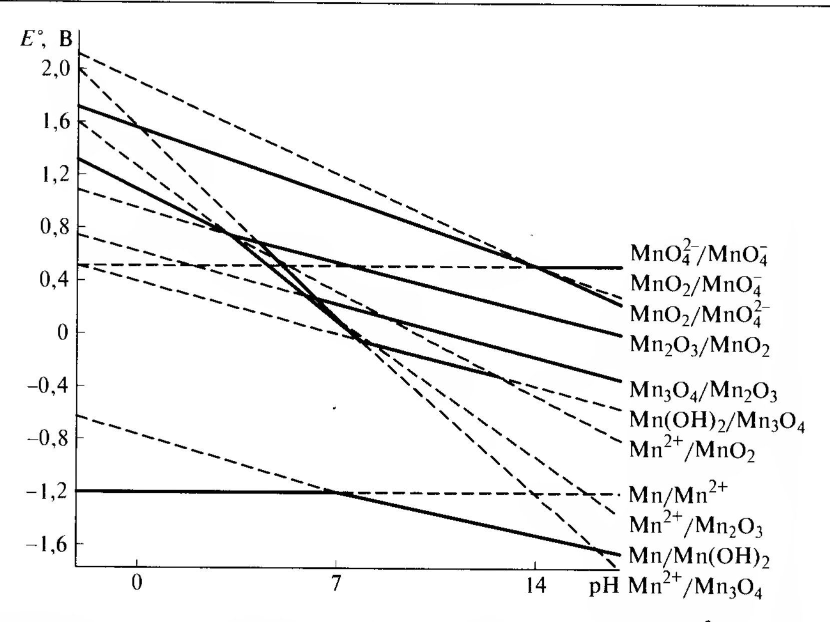


Рис. 5.3. Зависимость окислительно-восстановительных свойств соединений марганца от кислотности среды

рода, однако этого не происходит: водные растворы перманганата знакомы каждому.

• Диаграмма Фроста отвечает стандартным условиям, т.е. 1 М растворам и определенному значению pH: обычно 0 (для кислой среды) и 14 (для щелочной). При изменении кислотности среды меняется форма существования некоторых ионов и их устойчивость (рис. 5.3). Так, в щелочных растворах ион Mn^{2+} переходит в гидроксид $Mn(OH)_2$, и его вольт-эквивалент существенно понижается, а восстановительная активность возрастает.

Таким образом, наиболее характерной особенностью диаграммы служит глубокий минимум для состояния иона Mn^{2+}. Такое высокоспиновое состояние марганца(II) отличается высокой стабильностью по сравнению с аналогичными состояниями технеция и рения. Низкие степени окисления в химии этих двух элементов представлены сравнительно немногочисленными комплексными соединениями, большинство из которых стабилизировано в кластерах со связями металл—металл. Незначительный наклон линии для технеция позволяет предсказать легкое взаимное превращение между его соединениями в различных степенях окисления.

В то же время, как видно из диаграммы Фроста, устойчивость соединений технеция и рения в высоких степенях окисления заметно выше, чем соответствующих соединений марганца. Так, манганат MnO_4^{2-} и перманганат MnO_4^- — исключительно сильные окислители, тогда как пертехнетат TcO_4^- и перренат ReO_4^- проявляют лишь слабые окислительные свойства.

Зависимость стандартного электродного потенциала от кислотности среды выражает диаграмма Пурбе (рис. 5.4).

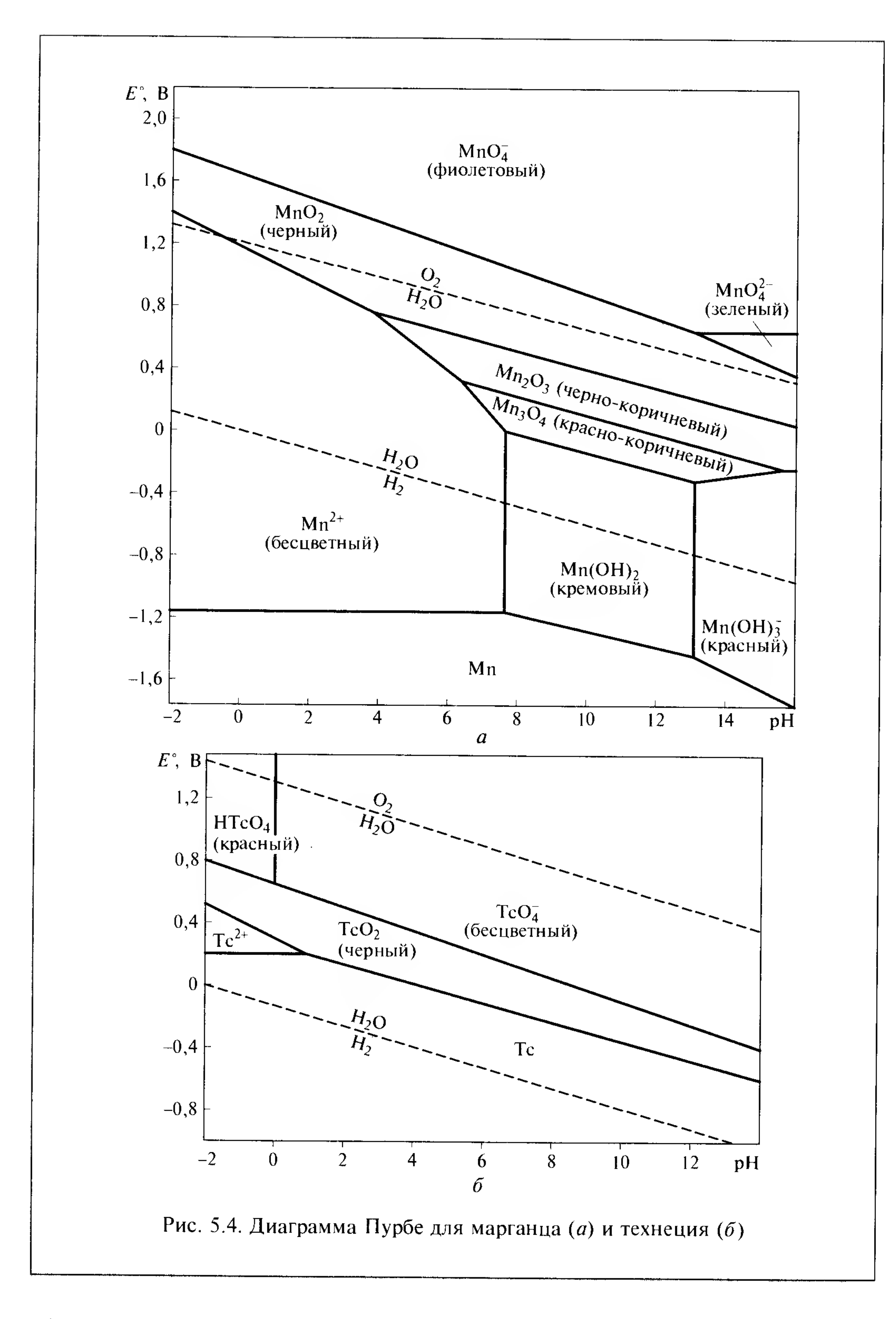


Рис. 5.4. Диаграмма Пурбе для марганца (*а*) и технеция (*б*)

Таблица 5.2

Степени окисления, электронные конфигурации, координационные числа и геометрия соединений элементов седьмой группы

Сте-пень окис-ления	Элект-ронная конфигу-рация	Коорди-национ-ное число	Геометрия	Примеры ионов и соединений	
				марганца	технеция, рения
–3	d^{10}	4	Тетраэдр	$Mn(NO)_3(CO)$	$[M(CO)_4]^{3-}$
–2	d^9	4	Квадрат	$[Mn(pc)]^{2-}$	—
–1	d^8	5	Тригональная бипирамида	$[Mn(CO)_5]^-$	$[M(CO)_5]^-$
0	d^7	6	Октаэдр	$Mn_2(CO)_{10}$	$M_2(CO)_{10}$
1	d^6	6	Октаэдр	$[Mn(CN)_6]^{5-}$	$[M(CN)_6]^{5-}$
2	d^5	2	Линейная	$Mn(C(Si(CH_3)_3)_3)_2$	—
		4	Тетраэдр	$[MnBr_4]^{2-}$	—
		5	Тригональная бипирамида	$[MnBr(tren)_3]^+$	$[ReCl(dppe)_2]^+$
		6	Октаэдр	$[Mn(H_2O)_6]^{2+}$	$[Re(bipy)_3]^{2+}$
		8	Додекаэдр	$[Mn(NO_3)_4]^{2-}$	—
3	d^4	5	Тригональная бипирамида	$Mn(P(CH_3)_3)_2I_3$	$Ph_3Re(PPh(C_2H_5)_2)_2$
		5	Квадратная пирамида	$[MnCl_5]^{2-}$	$[Re_2Cl_8]^{2-}$
		6	Октаэдр	$K_3[Mn(CN)_6]$ $[Mn(C_2O_4)_3]^{3-}$	*mer*-$MCl_3(PR_3)_3$
		7	Пентагональная бипирамида	$Mn(NO_3)_3(bipy)$	$[M(CN)_7]^{4-}$
4	d^3	6	Октаэдр	$[MnF_6]^{2-}$, MnO_2	$[MI_6]^{2-}$
5	d^2	4	Тетраэдр	MnO_4^{3-}	—
		5	Тригональная бипирамида	—	ReF_5
		5	Квадратная пирамида	—	$[MOCl_4]^-$
		6	Октаэдр	—	$[Tc(NCS)_6]^-$

Степень окисления	Электронная конфигурация	Координационное число	Геометрия	Примеры ионов и соединений	
				марганца	технеция, рения
6	d^1	4	Тетраэдр	MnO_4^{2-}	ReO_4^{2-}
		5	Квадратная пирамида	—	$ReOCl_4$
		6	Октаэдр	—	ReF_6
		8	Додекаэдр	—	$[Re(CH_3)_8]^{2-}$
		8	Квадратная антипризма	—	$[ReF_8]^{2-}$
7	d^0	4	Тетраэдр	MnO_4^-	$[MO_4]^-$
		5	Тригональная бипирамида	—	$ReO_2(CH_3)_3$
		6	Октаэдр	—	$[ReO_3Cl_3]^2$
		7	Пентагональная бипирамида	—	ReF_7
		9	Трехшапочная тригональная призма	—	$[ReH_9]^{2-}$

Примечание. pc — фталоцианин; tren — *трис*-(2-аминоэтил)амин; dppe — 1,2-*бис*-(дифенилфосфин)этан.

5.2. НАХОЖДЕНИЕ В ПРИРОДЕ, ПОЛУЧЕНИЕ И ПРИМЕНЕНИЕ ПРОСТЫХ ВЕЩЕСТВ

Нахождение в природе. По распространенности металлы седьмой группы резко отличаются друг от друга. В то время как рений принадлежит к редким элементам (в земной коре его $7 \cdot 10^{-8}$ мас. %) и очень сильно рассеян, а технеций вообще не имеет стабильных изотопов, марганец по содержанию в земной коре (0,106 мас. %) занимает двенадцатое место среди всех элементов и третье среди переходных металлов, уступая только железу и титану. Известно около 3 500 минералов марганца, из которых лишь около десяти имеют промышленное значение. В первичных отложениях марганец встречается в силикатах и гранитах (среднее содержание 0,06 мас. %). Наиболее важны вторичные отложения, образованные пиролюзитом MnO_2, гаусманнитом Mn_3O_4, родохрозитом $MnCO_3$. При их выветривании происходит вымывание коллоидных частиц оксидов марганца, железа, алюминия в моря, где они откладываются в виде «марганцевых конкреций», шариков неправильной формы (рис. 5.5). В сухом виде они содержат до 30 % марганца. На дне океанов находится более 10^{12} т таких конкреций, и ежегодно откладывается еще 10^7 т.

Рений собственных месторождений не образует. Он встречается в молибдените, халькопирите и других минералах в виде изоморфных примесей. Суль-

Рис. 5.5. Марганцевые конкреции

фиды меди и молибдена, содержащие до 0,2 % этого металла, уже имеют промышленное значение. Рений концентрируется также в углях, нефти, битумах, сланцах, которые служат дополнительным его источником.

Тщательные поиски технеция в природе привели к его обнаружению в минералах (молибденит) и железоникелевых метеоритах в количестве 10^{-11}—10^{-7} мг/кг. Спектрально технеций обнаружен на некоторых звездах, например в созвездии Цефея.

Получение. Основная часть марганца (около 80 %) идет на производство сталей в виде ферромарганца — сплава с железом. Его получают восстановлением смеси пиролюзита и гематита коксом:

$$xMnO_2 + {}^{y}\!/_{2}Fe_2O_3 + (2x + {}^{3y}\!/_{2})C \overset{t}{=} Mn_xFe_y + (2x + {}^{3y}\!/_{2})CO\uparrow$$

Восстановление пиролюзита протекает через стадии образования низших оксидов. Реакция взаимодействия MnO с углеродом осуществляется с высокой скоростью при температуре 1 400 °С. Для удаления кремнезема SiO_2, неизбежно содержащегося в руде, в шлак добавляют доломит $CaCO_3 \cdot MgCO_3$. В сталях марганец связывает серу в сульфид MnS, а кислород в оксид MnO, которые переходят в лак.

Металлический марганец также можно получать алюмотермически:

$$3MnO + 2Al \overset{t}{=} 3Mn + Al_2O_3$$

Чистый металл производят электролизом водного раствора сульфата марганца(II) с инертным катодом и свинцовым анодом:

$$MnSO_4 + H_2O \xrightarrow{\text{Эл. ток}} Mn + H_2SO_4 + {}^{1}\!/_{2}O_2\uparrow$$

Марганцевые покрытия на медь, свинец, графит также наносят электролитически. Мелкодисперсный порошок марганца образуется при термическом разложении карбонила:

$$Mn_2(CO)_{10} \xrightarrow{350\,°C} 2Mn + 10CO\uparrow$$

Технеций получают облучением молибдена нейтронами:

$$^{98}_{42}Mo + ^{1}_{0}n = ^{99}_{42}Mo + \gamma$$

$$^{99}_{42}Mo = ^{99}_{43}Tc + \beta^-$$

либо выделяют из отходов ядерного топлива (технеций составляет около 6 % продуктов деления урана). Из отработанного топлива технеций осаждают в виде малорастворимых солей ($AgTcO_4$, $CsTcO_4$, $(C_6H_5)_4AsTcO_4$, Tc_2S_7), отгоняют в форме легколетучих соединений, экстрагируют органическими реагентами или выделяют при помощи ионного обмена. Металл получают высокотемпературным восстановлением пертехнетата NH_4TcO_4 или сульфида водородом:

$$Tc_2S_7 + 7H_2 \overset{t}{=} 2Tc + 7H_2S\uparrow$$

При плавке или окислительном обжиге сульфидных руд присутствующий в них рений окисляется и возгоняется в виде летучего Re_2O_7. Оксид конденсируют, переводят в перренат NH_4ReO_4 и получают металл восстановлением перрената водородом:

$$2NH_4ReO_4 + 7H_2 \xrightarrow{1\,000\,^\circ C} 2Re + 2NH_3 + 8H_2O$$

При переработке сульфидных медных и молибденовых концентратов рений концентрируется в сернокислых растворах, откуда его извлекают осаждением малорастворимых соединений (Re_2S_7, $KReO_4$), сорбцией на ионообменных смолах и жидкостной экстракцией. Электролизом водных растворов металл можно получить в виде крупнозернистого порошка, пленочных покрытий, сплавов.

Порошок рения высокой чистоты образуется при термической диссоциации летучих соединений при температуре 1 000—1 300 °С:

$$6ReOCl_4 = 4Re + 2ReO_3Cl\uparrow + 11Cl_2\uparrow$$

$$2ReCl_5 = 2Re + 5Cl_2\uparrow$$

Его переводят в слитки методами порошковой металлургии — прессуют в прутки, спекают для уплотнения при 1 200 °С и сваривают в атмосфере водорода при 2 800 °С, пропуская по прутку электрический ток.

Применение. Низколегированные марганцовистые стали ($\leq$ 1,5 мас. % Mn) применяют как конструкционные и инструментальные материалы. Высоколегированные стали ($\leq$ 11—14 мас. % Mn) характеризуются ударной стойкостью и износостойкостью, из них изготавливают детали тракторов и танков, железнодорожные стрелки и переходы, дробильные машины. Очень важную область применения диоксида марганца MnO_2 составляют электрохимические элементы. Его также употребляют для осветления стекол. Соли марганца(II) входят в состав микроудобрений. Ферромарганец получил широкое применение в качестве раскислителя, с его помощью проводят обессеривание чугуна и стали.

Технеций, нанесенный на алюмосиликаты, оксиды алюминия и кремния, служит эффективным катализатором дегидрогенизации, изомеризации и крекинга. В отличие от платины технеций не отравляется серой. Соединения тех-

неция находят применение в медицине при диагностике опухолей головного мозга и патологии костной ткани. Для этих целей служит изотоп ^{99m}Tc, образующийся при возбуждении технеция-99 и в отличие от него излучающий γ-лучи. За несколько часов он переходит в технеций-99, испускающий лишь β-частицы, и постепенно выводится из организма.

Катализаторы на основе рения и его соединений используют в химической и нефтехимической промышленности при алкилировании и деалкилировании, гидрогенизации и дегидрогенизации, изомеризации, окислении, крекинге. Эти катализаторы имеют ряд преимуществ перед платиновыми и заменяют их. Другое направление использования металла — создание жаропрочных и тугоплавких сплавов для реактивных и турбореактивных авиационных двигателей, носовых насадок ракет. Сплавы рения с вольфрамом, молибденом и танталом находят применение в электронике как материалы для нитей накала, катодов, нагревателей, сеток радиоламп, электроконтактов. На основе сплавов рения с вольфрамом изготавливают термопары, работающие в вакууме, нейтральной и восстановительной атмосфере при температуре до 2 600 °С.

5.3. ФИЗИЧЕСКИЕ СВОЙСТВА ПРОСТЫХ ВЕЩЕСТВ

Марганец, технеций и рений — серебристо-белые тугоплавкие металлы (табл. 5.3). Температура плавления резко повышается от марганца к рению, который по тугоплавкости уступает лишь вольфраму. Это обусловлено усилением ковалентного вклада в металлическую связь с ростом размеров *d*-орбиталей.

Таблица 5.3

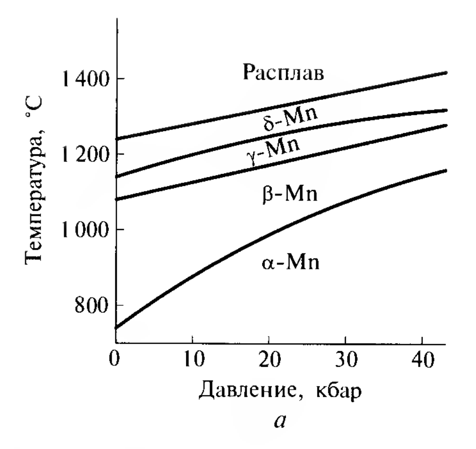
Свойства простых веществ седьмой группы

Свойство	Mn	Tc	Re
Температура плавления, °С	1 244	2 170	3 180
Температура кипения, °С	2 060	4 570	5 630
Энтальпия плавления, кДж/моль	14,4	23,8	33,1
Энтальпия испарения, кДж/моль	219,7	585,2	707,1
Энтальпия атомизации, кДж/моль	280,7	678,0	769,9
Плотность*, г/см^3	7,44	11,49	21,04
Электрическое сопротивление, мкОм · см	185,0*	22,6**	19,3*
Модуль Юнга, ГПа	191	—	466
Энергия одинарной ковалентной связи, кДж/моль	121	263	293
Стандартный электродный потенциал***, В:			
$E°(M^{2+}/M^0)$	–1,185	0,400	—
$E°(M^{3+}/M^0)$	–0,283	—	0,300

* При температуре 20 °С.

** При температуре 120 °С.

*** При pH 0.



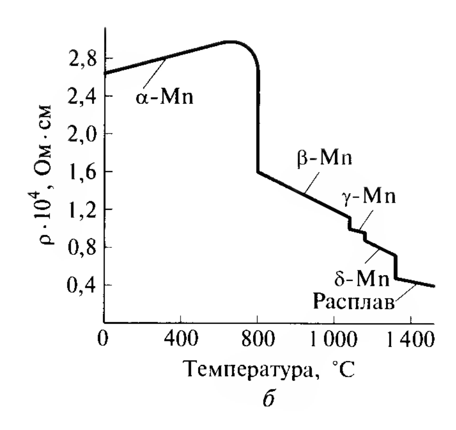


Рис. 5.6. Последовательность фазовых переходов марганца в зависимости от давления и температуры (*а*); зависимость электрического сопротивления (ρ) марганца от температуры (*б*)

Технеций и рений кристаллизуются в плотнейшей гексагональной упаковке с координационным числом 12, сохраняющейся при низких температурах и высоких давлениях. В отличие от них марганец образует четыре полиморфные кубические модификации с последовательностью переходов при повышении температуры: $\alpha \to \beta \to \gamma \to \delta$ (рис. 5.6). Фазовые переходы между ними сопровождаются увеличением объема.

При комнатной температуре устойчив α-Mn со сложной кубической структурой, содержащей 58 атомов в элементарной ячейке (рис. 5.7). Эта модификация стабильна до 710 °С и при более высокой температуре превращается в β-Mn с примитивной кубической решеткой (рис. 5.8). Он устойчив в интервале 710—1 079 °С, но при быстром охлаждении может сохраняться и при комнатной температуре. В нем присутствуют два типа атомов марганца с координационными числами 12 и 8, отличающихся геометрией координационного окружения. При температуре выше 1 079 °С устойчива γ-модификация с гранецентрированной кубической структурой и кубической плотнейшей упаковкой атомов. γ-Модификация существует до 1 134 °С, при дальнейшем нагревании переходит в δ-модификацию с объемно-центрированной кубической структурой,

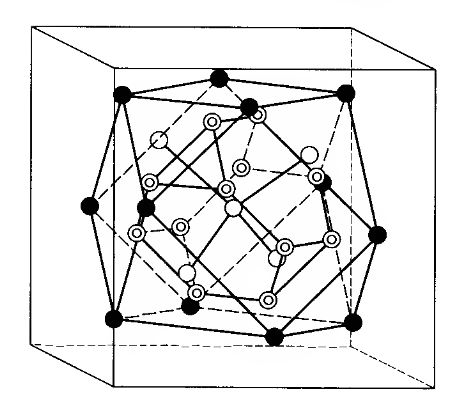


Рис. 5.7. Структура α-марганца

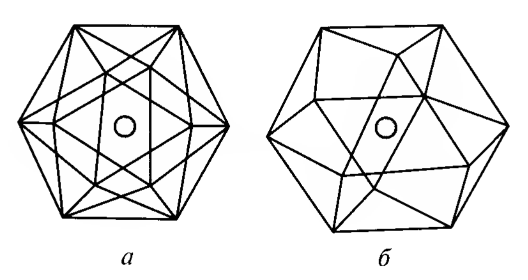


Рис. 5.8. Координационные полиэдры в структуре β-марганца для координационного числа 12 (*а*) и 8 (*б*)

устойчивой вплоть до температуры плавления (1 244 °С). α-Модификация характеризуется высокой твердостью, но является хрупкой; γ-Mn, наоборот, пластичен, а β-Mn по механическим свойствам занимает промежуточное положение.

Технеций достаточно хрупкий металл, но холодной обработкой и отжигом из него можно изготавливать стержни, пластины, фольгу, проволоку. Чистый рений при комнатной температуре пластичен, но обладает высоким модулем упругости, из-за чего после механической обработки его твердость сильно повышается. Для восстановления пластичности металл подвергают отжигу в вакууме или в атмосфере водорода. Прочность рения при температуре 1 200 °С превышает прочность вольфрама и молибдена.

Плотность марганца близка к плотности железа, технеций немного тяжелее свинца, а рений уступает по плотности только платиновым металлам шестого периода.

5.4. ХИМИЧЕСКИЕ СВОЙСТВА ПРОСТЫХ ВЕЩЕСТВ

По химической активности марганец значительно превосходит технеций и рений. Он более электроположительный и по сравнению с соседними элементами по периоду: в электрохимическом ряду напряжений располагается между магнием и цинком. Мелкий порошок марганца самовоспламеняется на воздухе уже при температуре 450 °С, превращаясь в оксид Mn_3O_4. Слиток металла при хранении на воздухе покрывается пленкой оксида, благодаря чему химическая активность марганца заметно понижается. Марганец медленно выделяет водород из горячей воды, легко реагирует с разбавленными растворами кислот*:

$$Mn + 2HCl = MnCl_2 + H_2\uparrow$$

Холодная концентрированная серная кислота на марганец не действует.

В сильнощелочных растворах марганец растворяется с выделением водорода:

$$Mn + 2NaOH + 2H_2O = Na_2[Mn(OH)_4] + H_2\uparrow$$

С неметаллами марганец взаимодействует лишь при нагревании: с азотом он образует нитрид Mn_3N_2, с хлором, бромом и иодом — дигалогениды MnX_2, под действием фтора превращается в смесь фторидов MnF_2 и MnF_3. При температуре 500 °С марганец вступает в реакцию с пара́ми серы, давая сульфид MnS.

Тонкий порошок марганца при температуре около 700 °С воспламеняется в атмосфере углекислого газа, а в виде амальгамы реагирует с углекислым газом даже при комнатной температуре:

$$2Mn + CO_2 = 2MnO + C$$

---

* Одним из продуктов реакции марганца с разбавленной азотной кислотой является водород. Так, в случае 25%-й HNO_3 выделяющаяся газовая смесь содержит, об. %: H_2 — 40, NO — 39, N_2O — 20, NO_2 — 1; в случае 12,5%-й HNO_3 состав газовой смеси, об. %: H_2 — 86, NO — 13, N_2O — 1; в случае 50%-й HNO_3 состав газовой смеси, об. %: NO_2 — 68, NO — 16, N_2O — 16.

С кремнием марганец образует ряд силицидов: Mn_5Si_3, Mn_3Si, Mn_5Si. При температуре 1 500 °С марганец обратимо восстанавливает кремнезем:

$$2Mn + SiO_2 \overset{t}{=} 2MnO + Si$$

При температуре 900 °С марганец взаимодействует с бурой $Na_2B_4O_7$ и оксидом бора с образованием ферромагнитного борида MnB.

Технеций и рений по свойствам близки друг к другу, но по сравнению с марганцем гораздо менее активны. Слитки этих металлов во влажном воздухе медленно тускнеют, практически не окисляясь даже при нагревании. В виде порошков, напротив, легко сгорают на воздухе при температуре 300—500 °С, превращаясь в высшие оксиды M_2O_7, которые будучи летучими не защищают их от дальнейшего окисления (рис. 5.9).

С фтором технеций и рений образуют фториды TcF_5, TcF_6, ReF_6, ReF_7. При нагревании в хлоре технеций превращается в $TcCl_4$, рений — в $ReCl_5$; при наличии в хлоре следов кислорода хлориды загрязняются оксохлоридами. Реакция с жидким хлором приводит к образованию гексахлоридов, а бромирование и иодирование рения — тригалогенидов.

Технеций и рений не растворяются в плавиковой и соляной кислотах, но взаимодействуют с кислотами-окислителями, бромной водой, пероксидом водорода с образованием технециевой $HTcO_4$ и рениевой $HReO_4$ кислот:

$$3Tc + 7HNO_3(30\,\%) = 3HTcO_4 + 7NO\uparrow + 2H_2O$$

$$2Re + 7H_2O_2 = 2HReO_4 + 6H_2O$$

В системе марганец—углерод найдены разнообразные карбиды: $Mn_{23}C_6$, $Mn_{15}C_4$, Mn_3C, Mn_5C_2, Mn_7C_3. Их синтезируют из простых веществ либо взаимодействием металла с углеводородами. Все они чувствительны к влаге, на воздухе окисляются, а при

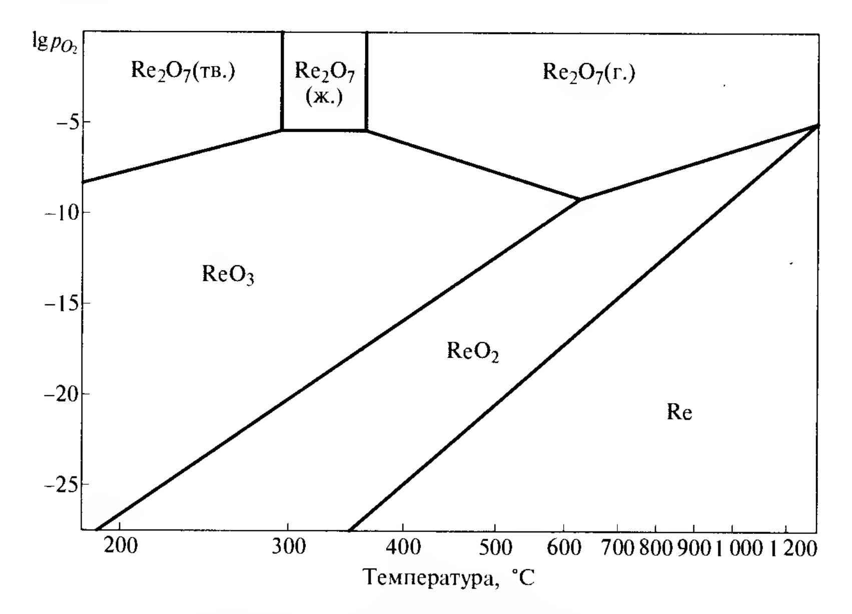


Рис. 5.9. Продукты окисления рения кислородом при разных значениях температуры и парциального давления кислорода (p_{O_2}, атм)

попадании в воду разлагаются. Карбиды Mn_3C и Mn_7C_3 водой и разбавленными кислотами гидролизуются с выделением H_2, CH_4 и его ближайших гомологов, главным образом этана C_2H_6. Карбид $Mn_{23}C_6$ образуется при термическом распаде (900 °С) карбонила $Mn_2(CO)_{10}$. Рений растворяет до 11 ат. % углерода с образованием твердого раствора. Карбид Re_2C, полученный термолизом карбонила $Re_2(CO)_{10}$ на нагретом (500—1 000 °С) графите, структурно аналогичен карбиду молибдена Mo_2C.

В системе марганец—азот существуют многочисленные нитриды: Mn_4N, Mn_2N, Mn_3N_2, Mn_6N_5 — с разными областями гомогенности. Нитрид Mn_4N имеет структуру перовскита с ковалентными связями Mn—N. Нитриды Mn_3N_2 и Mn_6N_5 гидролизуются водой с выделением аммиака. Также известен азид марганца $Mn(N_3)_2$, полученный взаимодействием марганца с эфирным раствором HN_3; при ударе он детонирует:

$$Mn(N_3)_2 = Mn + 3N_2$$

Азид марганца водой гидролизуется; с органическими катионами образует комплексы $[Mn(N_3)_4]^{2-}$.

Нитриды рения Re_3N и Re_2N синтезируют термическим разложением гексафторорената аммония при температуре 500 °С или взаимодействием аммиака с перренатом аммония около 300 °С. Они не разлагаются водой, медленно окисляются на воздухе, легко растворимы в азотной кислоте.

Описаны фосфиды марганца Mn_2P, MnP, MnP_4 и др. Их синтезируют из простых веществ в запаянных ампулах. Фосфиды Mn_2P и MnP также можно получить электролизом расплавов $Mn_3(PO_4)_2$ — LiCl и $NaPO_3$ — MnO соответственно. Фосфид Mn_2P на холоду не реагирует с дымящей азотной кислотой, однако разрушается разбавленными растворами кислот, расплавленной щелочью. Фосфиды MnP и MnP_4 устойчивы к действию соляной кислоты.

Карбонилы и металлоорганические соединения марганца, технеция и рения

Простейшие карбонилы металлов седьмой группы имеют состав $M_2(CO)_{10}$, так как только в этом случае достигается образование устойчивой 18-электронной оболочки. Карбонилы представляют собой летучие кристаллические вещества, состоящие из димерных молекул, в которых каждый атом металла октаэдрически координирован пятью группами CO и другим атомом металла таким образом, что экваториальные атомы углерода находятся в заторможенной конформации (рис. 5.10, *а*). Таким образом, в структуре этих соединений группы $[M(CO)_5]$ удерживаются вместе только связью металл—металл. Расстояния Mn—Mn (0,292 нм), Tc—Tc (0,304 нм) и Re—Re (0,302 нм) несколько длиннее, чем в соответствующих металлах, и согласуются с энергией одинарных связей M—M.

Общий метод синтеза карбонилов седьмой группы заключается в восстановлении соединений в присутствии CO. Так, золотисто-желтые кристаллы карбонила $Mn_2(CO)_{10}$ получают взаимодействием иодида марганца(II) с алюмогидридом лития под давлением CO. Синтез карбонилов технеция и рения осуществляют нагреванием высших оксидов в атмосфере CO при давлении 250 атм. Обработка $Tc_2(CO)_{10}$ амальгамой натрия с последующим подкислением переводит его в устойчивый твердый полимер $[Tc(CO)_4]_n$, который под повышенным давлением CO вновь превращается в дикарбонил.

Восстановление карбонилов $M_2(CO)_{10}$ амальгамой натрия в органических растворителях приводит к карбонилатным соединениям состава $Na^+[M(CO)_5]^-$ и

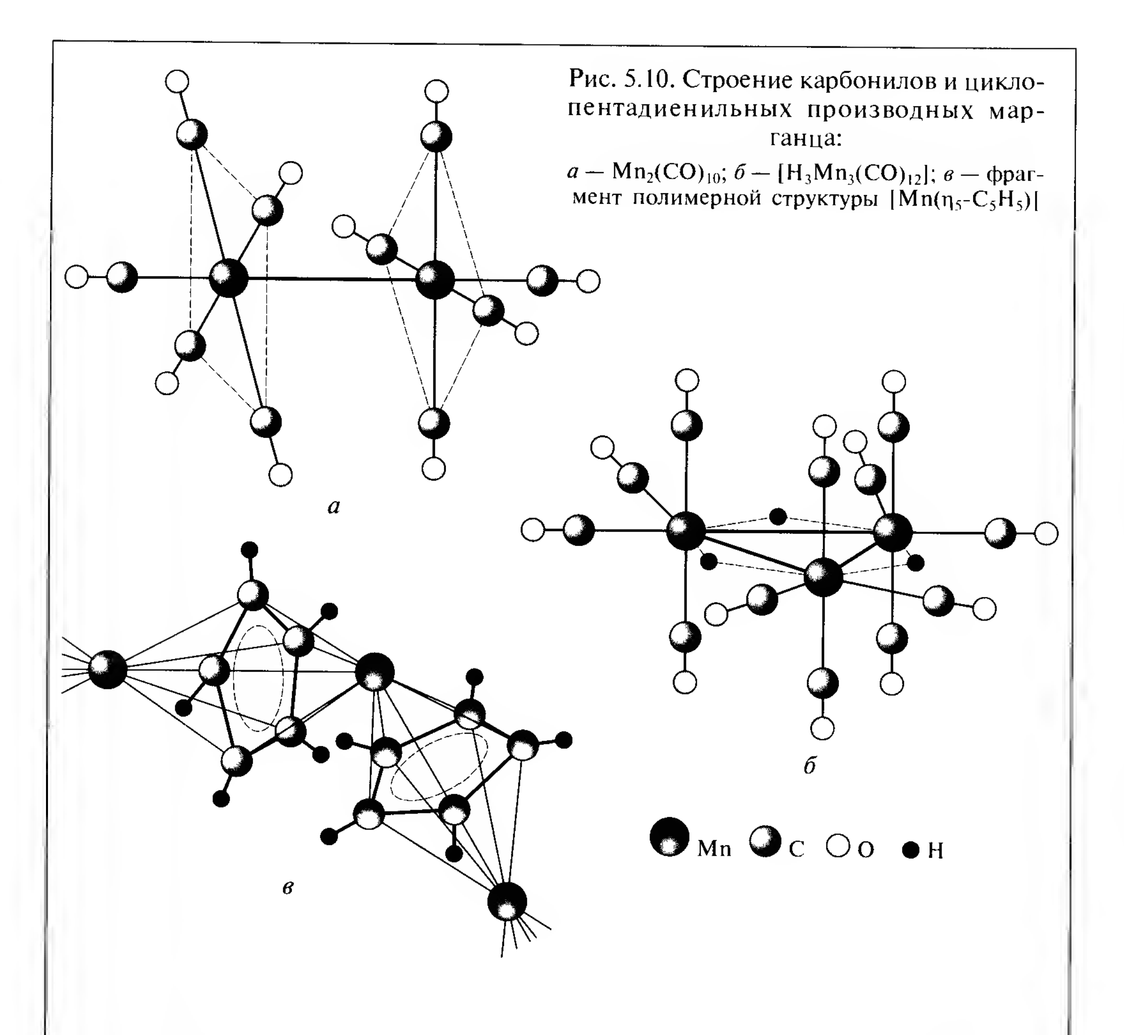


Рис. 5.10. Строение карбонилов и циклопентадиенильных производных марганца:

а — $Mn_2(CO)_{10}$; *б* — $[H_3Mn_3(CO)_{12}]$; *в* — фрагмент полимерной структуры $[Mn(\eta_5\text{-}C_5H_5)]$

$Na_3^+[M(CO)_4]^{3-}$ (M = Mn, Tc, Re), в которых металлы проявляют отрицательные степени окисления –1 и –3. Обработкой $Na^+[M(CO)_5]^-$ фосфорной кислотой получены гидриды $[HM(CO)_5]$, $[H_3Mn_3(CO)_{12}]$ (рис. 5.10, *б*), $[H_4Re_4(CO)_{12}]$ и др. Благодаря упрочнению связей M—M при переходе от марганца к рению усиливается тенденция к образованию многоядерных карбонильных кластеров. Особенно многочисленны они у рения.

При окислении $M_2(CO)_{10}$ галогенами происходит расщепление связи M—M с образованием карбонилгалогенидов $[M(CO_5)X]$, которые при повышенном давлении оксида CO в присутствии $AlCl_3$ образуют катионы гексакарбонила: $[M(CO)_6]^+AlCl_4^-$.

Для всех металлов седьмой группы получены различные циклопентадиенильные производные. Так, при взаимодействии $MnCl_2$ с C_5H_5Na в тетрагидрофуране выделяются желтые кристаллы марганоцена $Mn(\eta_5\text{-}C_5H_5)_2$, очень чувствительные к воде и воздуху. При комнатной температуре это полимер с группами $[Mn(\eta_5\text{-}C_5H_5)]$, зигзагообразно соединенными мостиковыми циклопентадиенильными лигандами (рис. 5.10, *в*). При температуре 159 °C он принимает сэндвичевую структуру, обычную для такого рода соединений, и становится розовым.

Циклопентадиенильные производные технеция и рения известны и для высоких степеней окисления металлов вплоть до +6, как в $[Re(\eta_5\text{-}C_5(CH_3)_5)O_3]$.

Технеций и рений образуют катионные π-комплексы с бензолом и его производными, например $[M(C_6H_6)_2](AlCl_4)$. Их синтез осуществляют нагреванием тетрахлоридов металлов с порошком алюминия, хлоридом алюминия и бензолом в запаянной ампуле. При гидролизе катионы $[M(C_6H_6)_2]^+$ переходят в раствор и могут быть осаждены в виде диамагнитных малорастворимых солей $[M(C_6H_6)_2]PF_6$, устойчивых на воздухе.

5.5. ОКСИДЫ ЭЛЕМЕНТОВ СЕДЬМОЙ ГРУППЫ

Известны оксиды марганца, в которых он находится в степенях окисления +2, +3, +4, +7, а также несколько смешанных, например Mn_3O_4. При увеличении степени окисления возрастает ковалентный характер связи Mn—O, происходит ослабление оснóвных и усиление кислотных свойств, повышение окислительной активности. Так, оксид марганца(II) проявляет оснóвные и преобладающие восстановительные свойства, а высший оксид марганца имеет кислотный характер. У него ярко выражены окислительные свойства. Оксиды марганца в промежуточных степенях окисления амфотерные и легко восстанавливаются до Mn(II), проявляя свойства сильных окислителей. Низшие оксиды технеция и рения со степенями окисления ниже +4 неустойчивы и мало изучены.

Оксид марганца(II). Низший оксид MnO (область гомогенности от $MnO_{1,00}$ до $MnO_{1,15}$) представляет собой серо-зеленый кристаллический порошок со структурой NaCl. Он встречается в природе в виде минерала манганозита. Его реакционная способность зависит от размера зерен. Высокодисперсная форма оксида, образующаяся при низкотемпературном разложении (420—450 °С) карбоната, оксалата или ацетата марганца(II), обладает значительной химической активностью — воспламеняется на воздухе*. Ее прокаливание в инертной атмосфере приводит к укрупнению зерен и ослаблению химической активности. Для получения фазы стехиометрического состава проводят восстановление оксидов Mn_3O_4 и MnO_2 водородом при высоких температурах. Низший оксид марганца может быть также получен при взаимодействии марганца с углекислым газом при температуре 300 °С, восстановлении или прокаливании других оксидов марганца, а также при обезвоживании гидроксида $Mn(OH)_2$ в восстановительной атмосфере при 800 °С.

При комнатной температуре монооксид парамагнитен, но при температуре 120 К (температура Нееля) становится антиферромагнетиком. Это связано с антипараллельным расположением магнитных моментов ионов марганца — электронные спины соседних атомов спариваются (рис. 5.11).

Оксид марганца(II) обладает преимущественно оснóвным характером. Он легко растворяется в кислотах с образованием солей двухвалентного марганца:

$$MnO + 2HNO_3 = Mn(NO_3)_2 + H_2O$$

---

* Разложение карбоната марганца(II) при более высокой температуре приводит к образованию Mn_3O_4, CO, CO_2.

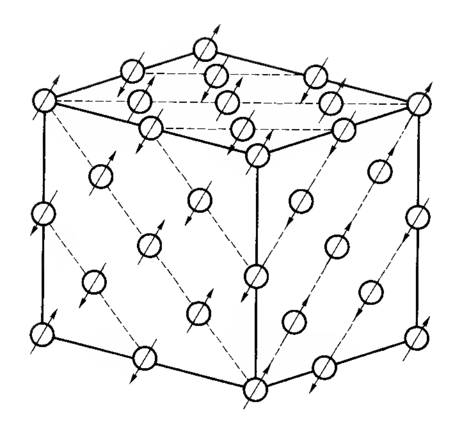


Рис. 5.11. Расположение магнитных моментов ионов Mn^{2+} в решетке MnO при температуре ниже температуры Нееля

Слабая амфотерность проявляется лишь при длительном кипячении с концентрированными растворами щелочей:

$$MnO + 2OH^- + H_2O \overset{t}{=} [Mn(OH)_4]^{2-}$$

Сплавление с гидроксидом натрия приводит к окислению марганца:

$$MnO + 2NaOH \overset{t}{=} Na_2MnO_3 + H_2\uparrow$$

Интересно, что в инертной атмосфере аналогичная реакция с расплавленным гидроксидом калия не происходит. С осно́вными оксидами образуются оксоманганаты(II):

$$2CaO + MnO \xrightarrow{1\,300\,^\circ C} Ca_2MnO_3$$

Известны также двойные оксиды $MnM_2^{III}O_4$ (M = Al, Fe, V, Cr) со структурой шпинели.

Оксид марганца(II) практически не восстанавливается водородом, зато реагирует с активными металлами. Реакция с натрием протекает уже при комнатной температуре, а для проведения алюмотермии требуется инициирование зажигательной смесью:

$$3MnO + 2Al = 3Mn + Al_2O_3$$

В качестве восстановителя могут быть использованы также углерод или угарный газ:

$$MnO + C \xrightarrow{1\,200\,^\circ C} Mn + CO$$

$$MnO + CO = Mn + CO_2$$

Однако образующийся в результате реакции металл сильно загрязнен карбидом Mn_7C_3. Примесь его можно удалить добавлением оксида марганца(II):

$$Mn_7C_3 + 3MnO \overset{t}{=} 10Mn + 3CO\uparrow$$

Оксид марганца(II) является сильным восстановителем — при повышенных температурах он реагирует даже с таким слабым окислителем, как оксид углерода(IV):

$$3MnO + CO_2 \xrightarrow{600\,^\circ C} Mn_3O_4 + CO$$

Взаимодействие MnO с фтором при температуре ниже 100 °C приводит к образованию трифторида MnF_3, содержащего небольшое количество MnF_2. В среде четыреххлористого углерода хлор реагирует с MnO со вспышкой:

$$3MnO + Cl_2 = MnCl_2 + Mn_2O_3$$

Бром быстро окисляет MnO до MnO_2. Пероксидами активных металлов MnO окисляется до манганатов(VI):

$$MnO + 2BaO_2 \overset{t}{=} BaMnO_4 + BaO$$

Оксид марганца(III). Оксид Mn_2O_3 (рис. 5.12) представляет собой бурый порошок, при нагревании разлагающийся:

$$3Mn_2O_3 \xrightarrow{900\,^\circ C} 2Mn_3O_4 + {}^1/_2O_2\uparrow$$

При хранении на воздухе он медленно окисляется до оксида марганца(IV), а в эвтектическом расплаве NaOH — KOH (227 °С) кислород переводит его в манганат(V).

Оксид марганца(III) с водой не взаимодействует, а в кислой среде диспропорционирует:

$$Mn_2O_3 + 2H^+ = MnO_2\downarrow + Mn^{2+} + H_2O$$

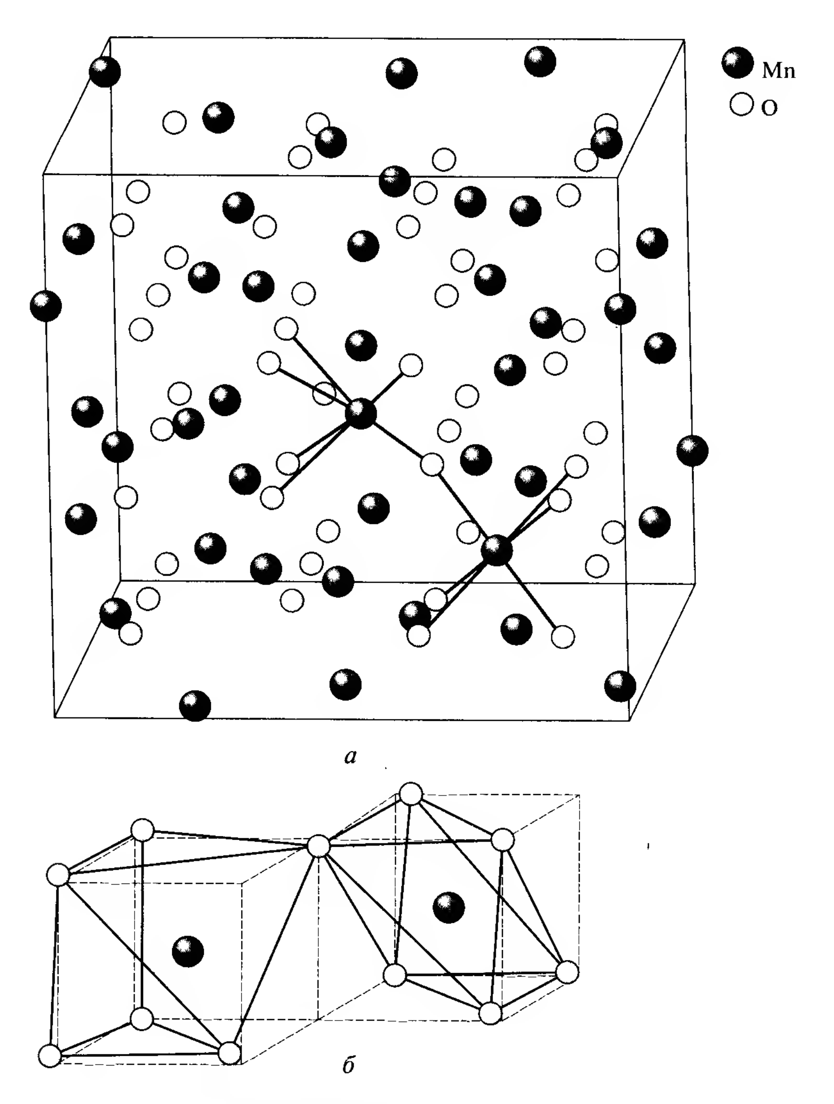


Рис. 5.12. Кристаллическая структура Mn_2O_3:

а — элементарная ячейка; *б* — координационное окружение двух соседних атомов марганца

Подобно низшему оксиду марганца он обладает преимущественно основным характером, но при определенных условиях проявляет некоторые признаки амфотерности. Так, при длительном кипячении с растворами щелочей образуются анионные гексагидроксоманганаты(III) $[Mn(OH)_6]^{3-}$, которые существуют только в сильнощелочной среде. Окислительные свойства Mn_2O_3 проявляет при кипячении с концентрированной соляной кислотой:

$$Mn_2O_3 + 6HCl = 2MnCl_2 + Cl_2\uparrow + 3H_2O$$

Оксид марганца(III) существует в виде двух полиморфных модификаций с близкими значениями параметров. Коричневая кубическая α-модификация, соответствующая минералу биксбииту, может быть представлена в виде структуры флюорита, в котором отсутствует четверть анионов. Координационный полиэдр марганца, таким образом, представляет собой искаженный октаэдр (куб с двумя пустыми противоположными вершинами), что соответствует ян-теллеровскому искажению d^4-конфигурации. При аккуратной дегидратации оксогидроксида MnOOH (вакуум, 250 °C) может быть получена черная γ-модификация. При нагревании она переходит в более устойчивую α-форму. Оксид α-Mn_2O_3 не реагирует с водой даже при повышенном давлении, оксид γ-Mn_2O_3 гигроскопичен и легко переходит в γ-MnOOH.

Оксид α-Mn_2O_3 образуется при окислении MnO кислородом при температуре 950 °C или при разложении карбоната, оксалата, ацетата, цитрата или тартрата на воздухе при 600—800 °C.

*Манганиты с колоссальным магнетосопротивлением**

В 1950-е гг. было обнаружено, что электрическое сопротивление смешанных манганитов(III, IV) щелочноземельных и редкоземельных элементов со структурой перовскита, например $Ca_{1-x}La_xMnO_3$, изменяется более чем в миллиард раз при внесении их в магнитное поле. При этом происходит изменение не только магнитных свойств материала (переход в ферромагнитное состояние), но и электрических (переход диэлектрик—металл). Таким образом, металлические свойства у этих соединений (их называют «манганиты с колоссальным магнетосопротивлением») возникают только при одновременном переходе в ферромагнитное состояние. Строгую корреляцию магнитных и электрических свойств объяснил К. Зинер, предложивший модель двойного обмена. Согласно разработанной им теории перенос электрона от иона Mn^{3+} к Mn^{4+} осуществляется при участии *p*-орбиталей кислорода: электрон с заполненной *p*-орбитали кислорода переходит на вакантную e_g-орбиталь иона Mn^{4+}, а его место занимает электрон с e_g-орбитали иона Mn^{3+} (рис. 5.13). Ионы марганца в окружении атомов кислорода находятся в высокоспиновом состоянии. В случае если магнитные моменты *d*-оболочек соседних ионов Mn^{3+} и Mn^{4+} параллельны друг другу (см. рис. 5.13, *а*), т.е. находятся в состоянии упорядочения, ионы марганца в разных степенях окисления как бы меняются местами, оставаясь в основном электронном состоянии. Такой процесс не требует активации и отвечает металлической проводимости. В случае если магнитные моменты ионов марганца антипараллельны друг другу (см. рис. 5.13, *б*), после электронного переноса образовавшийся ион Mn^{3+} оказывается в возбужденном состоянии. Такой процесс энергетически неблагоприятен, и вещество ведет себя как диэлектрик. Возмож-

---

* Материал подготовлен при участии сотрудника химического факультета МГУ им. М. В. Ломоносова доктора химических наук О. Ю. Горбенко.

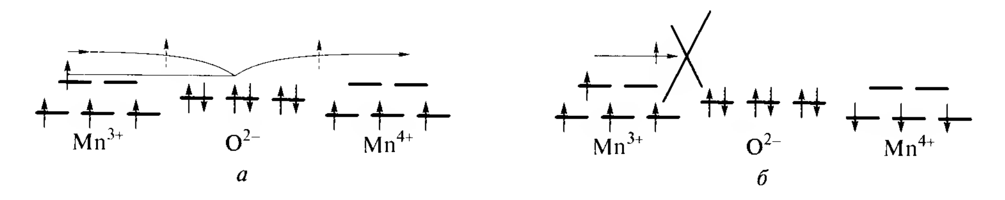


Рис. 5.13. Схема двойного обмена по Зинеру:

а — ферромагнитное упорядочение, приводящее к металлической проводимости; *б* — антиферромагнитное упорядочение, обусловливающее диэлектрические свойства материала вне магнитного поля

ность электронного переноса, приводящего к возникновению металлических и ферромагнитных свойств, напрямую зависит от угла Mn^{3+}—O—Mn^{4+}. Идеальным является угол 180°; если он оказывается меньше 160°, металлическое состояние исчезает, так как уменьшение угла приводит к ослаблению перекрывания орбиталей марганца и кислорода. Меняя катионы щелочноземельных и редкоземельных металлов в решетке и их соотношение, удается создать в структуре оптимальный угол. Металлическое состояние также наблюдается при определенном соответствии между содержанием ионов Mn^{3+} и Mn^{4+}: содержание ионов Mn^{4+} должно составлять 20—50 % от общего числа атомов марганца.

Материалы на основе манганитов с колоссальным магнетосопротивлением предполагается использовать в считывающих устройствах для компьютерных жестких дисков высокой плотности. Магнетосопротивление обеспечит им максимальное быстродействие, так как материал обладает высокой чувствительностью к внешнему магнитному полю. Планируется также использование манганитов в качестве сенсоров в системах первичной навигации автотранспорта. Для этого в придорожные столбы будут вмонтированы магнитные сенсоры, которые будет считывать устройство, расположенное в машине, заранее сообщая водителю об опасных участках трассы*.

* *Босак А.А.* // Сенсор. — 2002. — № 2. — С. 28.

Гаусманнит и другие смешанные оксиды марганца

Смешанный оксид Mn_3O_4 содержит марганец в степенях окисления +2 и +3. Он встречается в виде минерала гаусманнита, образующего черные с металлическим блеском кристаллы (рис. 5.14). При измельчении они превращаются в коричнево-красный порошок. Оксид Mn_3O_4 образуется при нагревании до 1 000 °С любых соединений марганца на воздухе или в кислороде. При этом он кристаллизуется в тетрагональной низкотемпературной модификации α-Mn_3O_4, идентичной природному гаусманниту со структурой, близкой шпинели. Выше 1 170 °С гаусманнит превращается в высокотемпературную кубическую β-форму со структурой нормальной шпинели, где ионы Mn^{3+} занимают только октаэдрические позиции. Действительно, для ионов с конфигурацией d^4 характерна высокая (95 кДж/моль) энергия стабилизации октаэдрическим окружением, показывающая предпочтение октаэдрических позиций по сравнению с тетраэдрически-

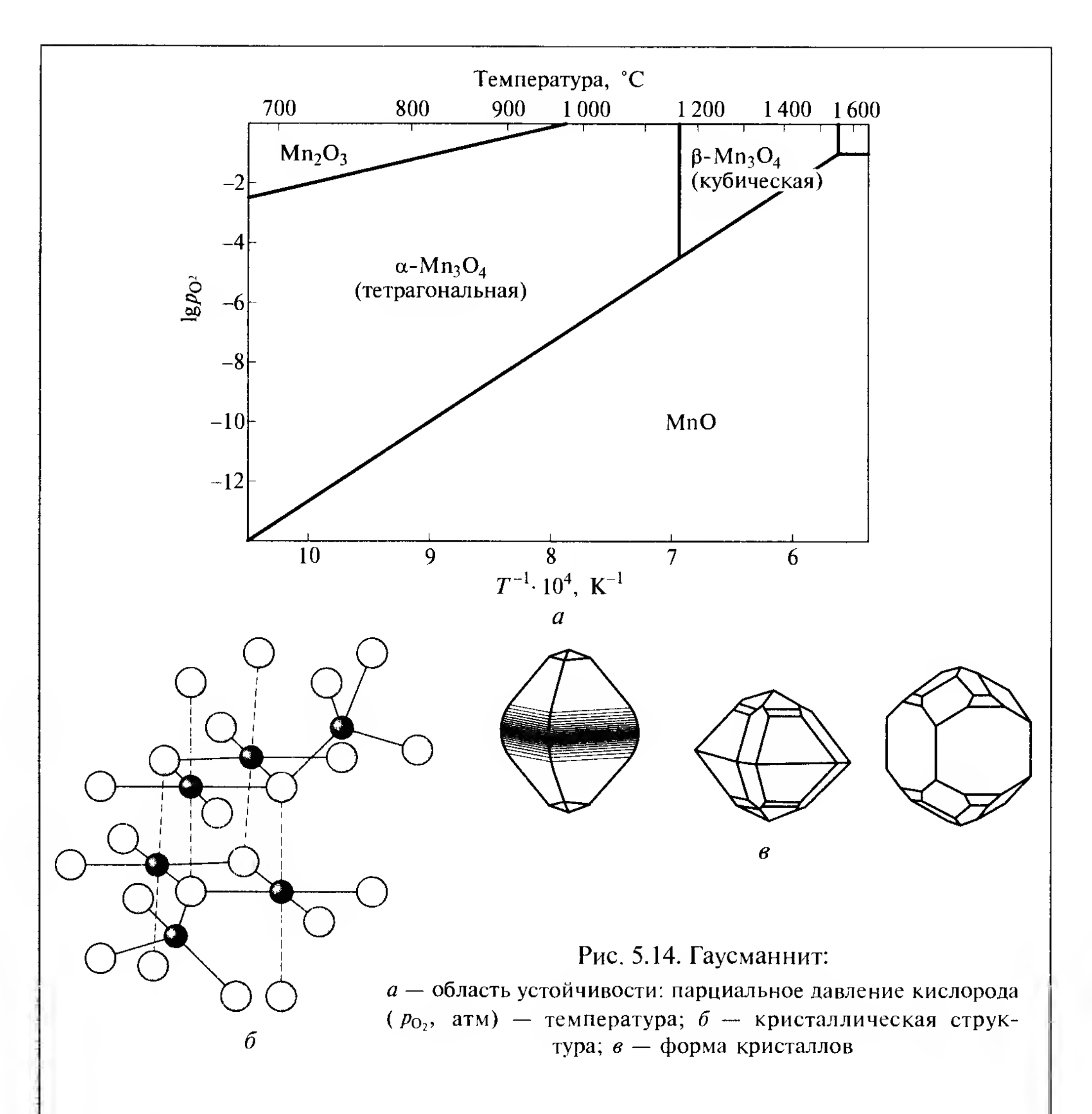


Рис. 5.14. Гаусманнит:

а — область устойчивости: парциальное давление кислорода (p_{O_2}, атм) — температура; *б* — кристаллическая структура; *в* — форма кристаллов

ми. Это значение энергии стабилизации кристаллическим полем уступает только иону Cr^{3+} (158 кДж/моль). Поэтому все шпинели трехвалентного марганца относят к нормальным.

Оксид Mn_3O_4 образуется при термическом распаде диоксида, который при температуре 550 °С переходит в Mn_2O_3, а при 950 °С — в Mn_3O_4. Термический распад сульфата $MnSO_4$ выше 1 000 °С или его сплавление с поташом на воздухе дают гаусманнит в виде красных кристаллов. Это вещество также является продуктом окисления гидроксида марганца(II) на воздухе.

Многие восстановители, например водород и углерод, способны переводить Mn_3O_4 лишь в низший оксид MnO. Полное восстановление оксида Mn_3O_4 происходит только в присутствии железа, которое растворяет марганец, образуя твердый раствор.

При температуре 600 °С гаусманнит окисляется кислородом до оксида марганца(III). Действием хлора на водную суспензию Mn_3O_4 удается получить оксид марганца(IV).

Восстановление гаусманнита сернистым газом в газовой фазе и в растворе приводит к разным продуктам:

$$Mn_3O_4 + SO_2 = 2MnO + MnSO_4$$

$$Mn_3O_4 + 2SO_2 + 2H_2SO_4 = 2MnSO_4 + MnS_2O_6 + 2H_2O$$

В водных растворах кислот происходит реакция

$$Mn_3O_4 + 4H^+ = MnO_2\downarrow + 2Mn^{2+} + 2H_2O$$

Благодаря наличию большого числа неспаренных электронов гаусманнит обладает необычными магнитными свойствами. При изменении температуры он испытывает ряд магнитных переходов с упорядочением электронных спинов.

Интересно, что оксид Mn_3O_4 оказывает более слабое каталитическое действие на разложение пероксида водорода H_2O_2, чем оксиды марганца(II) и марганца(IV).

В системе марганец — кислород имеется также промежуточный оксид Mn_5O_8, образующийся в виде тонких блестящих желтых пластинок при нагревании MnOOH в токе кислорода до 250 °С или из MnO в гидротермальных условиях при повышенном давлении кислорода. На основании изоструктурности с $Cd_2Mn_3O_8$ ему приписана формула $Mn^{II}_2Mn^{IV}_3O_8$; в его решетке ионы Mn^{4+} расположены в искаженных октаэдрах из атомов кислорода на расстоянии 0,185—0,192 нм.

Ионы Mn^{2+} находятся внутри искаженных тригональных призм с тремя короткими (0,213 нм) и тремя длинными (0,230 нм) связями Mn—O (рис. 5.15). При нагревании на воздухе или в кислороде оксид Mn_5O_8 переходит в α-Mn_2O_3.

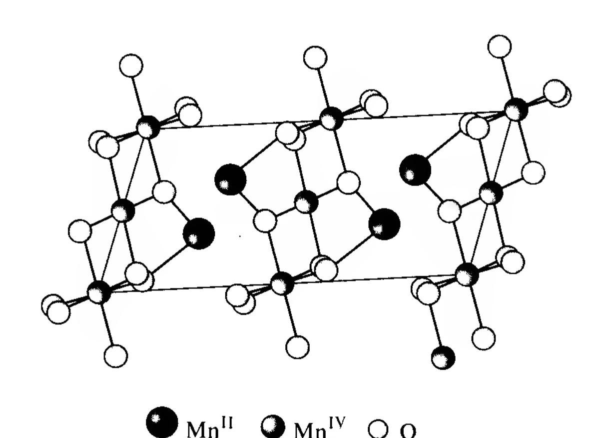


Рис. 5.15. Проекция структуры оксида Mn_5O_8

Оксид марганца(IV). Диоксиды MO_2 известны для всех трех металлов седьмой группы. Для марганца это наиболее часто встречающийся в природе минерал пиролюзит MnO_2. Черный TcO_2 — самый устойчивый оксид технеция; он является конечным продуктом высокотемпературного разложения многих кислородных соединений. Сине-черный диоксид рения, несмотря на многие общие свойства с оксидом технеция(IV), при высоких температурах подвергается диспропорционированию на Re_2O_7 и металл.

К настоящему времени известно не менее 14 соединений состава MnO_2, представляющих собой порошки черно-коричневого цвета. Формально они считаются полиморфными модификациями диоксида, хотя их состав часто существенно отличается

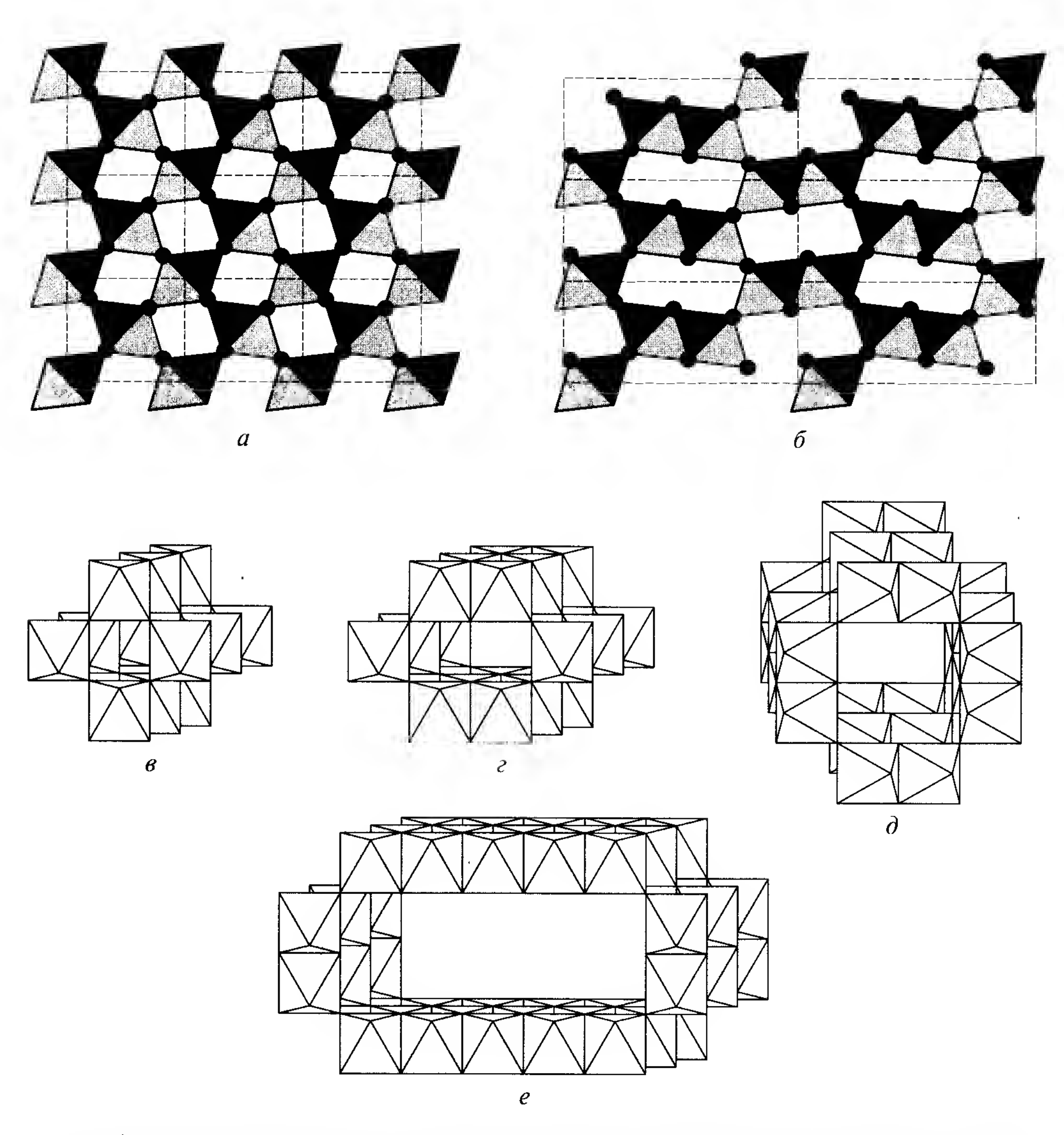


Рис. 5.16. Кристаллическая структура пиролюзита (*а*) и рамсделлита (*б*); каналы в структурах пиролюзита (*в*), рамсделлита (*г*), криптомелана (*д*) и одного из псиломеланов (*е*)

от стехиометрического. Многие из этих фаз дефицитны по кислороду MnO_x ($1,7 < x < 2$), часто содержат воду, ионы OH^-, катионы металлов, часть ионов Mn^{4+} в них может быть замещена на Mn^{2+}.

Все кристаллические модификации диоксида построены из октаэдров $[MnO_6]$, соединенных вершинами и ребрами в ленты. β-Модификация стехиометрического состава (пиролюзит) может быть представлена как результат сочленения одинарных лент из марганецкислородных октаэдров. При этом возникают пустые каналы сечением в один октаэдр, что соответствует структурному типу рутила (рис. 5.16, *а*, *в*). Идеальная структура γ-модификации (идеальный рамсделлит; рис. 5.16, *б*, *г*) соответствует структурному типу диаспора AlOOH, т.е. содержит двойные ленты из октаэдров $[MnO_6]$, образующих каналы размером в два октаэдра. Стабильность структуры рамсделлита обеспечивают гидроксогруппы, удерживающие октаэдры вокруг центральной полости. Именно это и обусловливает отклонение состава природного минерала рамсделлита от стехиометрии: состав этого вещества правильнее записывать в виде $MnO_{2-x}(OH)_{2x}$. Модификация диоксида, используемая для производства гальванических элементов (ее условно называют «электрохимический MnO_2»), имеет состав $MnO_{1,93}$. Она состоит из фрагментов структур рамсделлита и пиролюзита и содержит тунели различных размеров, а также большое число дефектов*. Моноклинный α-MnO_2 (минерал криптомелан; рис. 5.16, *д*) содержит более развитые каналы размером в четыре (2×2) октаэдра, удерживаемые расположенными в них посторонними ионами и молекулами воды. Например, в решетку α-MnO_2, образовавшегося при окислении сульфата марганца(II) раствором персульфата аммония, встроены ионы NH_4^+; в ней содержится только 91,5 % MnO_2. При удалении примесных ионов, например промыванием криптомелана кислотами, такие большие полости оказываются неустойчивыми, и структура оксида самопроизвольно перестраивается в рамсделлит, где размер полостей меньше. При нагревании образуется наиболее устойчивая форма — пиролюзит, размер каналов в которой наименьший:

$$\alpha\text{-}MnO_2 \xrightarrow{H^+,\ H_2O} \gamma\text{-}MnO_2 \xrightarrow{350\,^\circ C} \beta\text{-}MnO_2$$

Криптомелан (содержит примесные ионы металлов и кислотных остатков) — Рамсделлит (содержит OH-группы) — Пиролюзит

Известны также структуры с размером полостей, больше чем в криптомелане (их называют псиломеланы)**.

Среди многочисленных реакций образования MnO_2 только некоторые предпочтительны благодаря легкости проведения и воспроизводимости. К ним относятся окисление соединений марганца(II) растворами хлоратов, перманганатов, персульфатов, хлором и озоном:

$$3Mn(OH)_2 + NaClO_3 = 3MnO_2 + NaCl + 3H_2O$$
$$3MnCl_2 + 2KMnO_4 + 2H_2O = 5MnO_2 + 4HCl + 2KCl$$

восстановление перманганатов действием пероксида водорода, соляной кислоты, сернистого газа, сульфитов, спиртов, солями марганца(II):

$$2KMnO_4 + 3SO_2 + 2H_2O = 2MnO_2 + 2KHSO_4 + H_2SO_4$$
$$4KMnO_4 + 3C_2H_5OH = 4MnO_2 + KOH + 3CH_3COOK + 4H_2O$$

---

* *Hill J.-R., Freeman C. M., Rossouw M. H.* // J. Solid State Chem. — 2004. — V. 177. — P. 165.

** *Уэллс А.* Структурная неорганическая химия. — М.: Мир, 1987. — Т. 2. — С. 264; *Ерейская Г. П., Кирсанова А. И., Таланов В. М., Аминов Т. Г.* Методы синтеза твердых веществ. — Новочеркасск: Новочеркасский политехнический ин-т, 2005.

Бо́льшая часть диоксида марганца выделяется в виде бурого осадка, однако часть его остается в виде коллоидного раствора.

Описанные выше способы приводят к продукту, представляющему собой смесь разных модификаций MnO_2. Для получения той или иной модификации в чистом виде используют особые методы синтеза. При термическом разложении нитрата $Mn(NO_3)_2$ ниже 350 °С образуется γ-модификация, при более высокой температуре — β-MnO_2. При выдерживании вещества в токе O_2 при температуре 400—500 °С удается получить продукт стехиометрического состава. При электролитическом окислении растворов солей образуется нестехиометрическая γ-модификация, в продуктах сопропорционирования солей марганца(II) с перманганатом всегда присутствуют ионы Mn^{2+}. При окислении соединений марганца(II) пероксидом водорода, хлором, бромом, гипогалогенатами, хлоратами, броматами, персульфатами свежеполученный осадок характеризуется дефицитом кислорода (MnO_{2-x}) за счет адсорбции ионов из раствора. Иными словами, он представляет собой α-модификацию. Многократная отмывка осадка азотной кислотой или выдерживание его под слоем воды в течение нескольких суток вызывает превращение его в рамсделлит или даже в пиролюзит. Кубическую λ-модификацию, используемую в литиевых аккумуляторах, получают экстракцией лития из литиймарганцевой шпинели. Получение диоксида MnO_2 восстановлением перманганата пероксидом водорода проводят в слабокислом, нейтральном или щелочном растворе. При этом пероксид водорода необходимо брать в избытке, учитывая его каталитическое разложение образующимся пиролюзитом. В сильнокислой среде пероксид водорода восстанавливает пиролюзит до солей марганца(II):

$$MnO_2 + H_2O_2 + 2H^+ = Mn^{2+} + 2H_2O + O_2\uparrow$$

Диоксид марганца как соединение промежуточной степени окисления проявляет окислительные и восстановительные свойства. Для него более характерно поведение окислителя. При нагревании происходит внутримолекулярная окислительно-восстановительная реакция, сопровождающаяся выделением кислорода и постепенным понижением степени окисления марганца с последовательным образованием разных оксидов:

$$MnO_2 \xrightarrow[-O_2]{500-600\,^\circ C} Mn_2O_3 \xrightarrow[-O_2]{900\,^\circ C} Mn_3O_4 \xrightarrow[-O_2]{1\,300-1\,400\,^\circ C} MnO$$

Процессы термического распада различных модификаций диоксида MnO_2 протекают сложно и зависят от стехиометрии образца, его термической предыстории, а также присутствия воды и других примесей, парциального давления O_2, размера частиц. При постепенном нагревании MnO_2 сначала отдает воду, полное обезвоживание достигается только при 500 °С. Одновременно в интервале 300—450 °С протекают полиморфные переходы между разными фазами MnO_2 (например, γ-MnO_2 превращается в β-MnO_2 при 280—420 °С). При температуре 500—600 °С диоксид MnO_2 отщепляет O_2 и переходит в Mn_2O_3, при 900 °С образуются Mn_3O_4 и O_2, а при 1 300—1 400 °С — MnO. В присутствии кислорода разложение MnO_2 происходит при большей температуре. При 1 540 °С парциальное давление кислорода над Mn_3O_4 достигает 0,1 атм.

Водородом диоксид восстанавливается до MnO; активные металлы (кальций или алюминий), а также ионные гидриды восстанавливают его до металла:

$$3MnO_2 + 4Al \overset{t}{=} 2Al_2O_3 + 3Mn;\quad \Delta H^\circ = -1\,090 \text{ кДж/моль}$$

$$MnO_2 + CaH_2 \overset{t}{=} Mn + CaO + H_2O$$

С сухим сероводородом реакция протекает очень быстро уже при комнатной температуре:

$$MnO_2 + 2H_2S = MnS + S + 2H_2O$$

При пропускании сероводорода через водную суспензию MnO_2 образуется белесый осадок, состоящий из смеси сульфида марганца(II) и серы; в растворе присутствуют ионы SO_4^{2-} и $S_2O_3^{2-}$.

При температуре выше 300 °С тонко измельченный порошок MnO_2 взаимодействует с сернистым газом: $MnO_2 + SO_2 = MnSO_4$. В присутствии воды наряду с сульфатом $MnSO_4$ образуется дитионат MnS_2O_6 (это лабораторный метод синтеза дитионатов). Количество дитионата определяется модификацией диоксида: в случае β-MnO_2 его выход достигает 97 %, в случае α-MnO_2 — 79 %. Тиосульфат в растворе при pH 4,0—5,8 окисляется пиролюзитом в сульфат и тетратионат:

$$3S_2O_3^{2-} + 4MnO_2 + 6H^+ = 2SO_4^{2-} + S_4O_6^{2-} + 4Mn^{2+} + 3H_2O$$

Окислительные свойства диоксида марганца сильнее всего проявляются в сильнокислой среде, что следует из уравнения Нернста:

$$MnO_2 + 4H^+ + 2e^- \rightarrow Mn^{2+} + 2H_2O;\ E^\circ = 1{,}23\ В,$$

$$E(MnO_2/Mn^{2+}) = 1{,}23 - 0{,}118(pH).$$

В кислой среде пиролюзит восстанавливается гидразином до Mn^{2+}:

$$2MnO_2 + N_2H_4 \cdot H_2SO_4 + H_2SO_4 = 2MnSO_4 + 4H_2O + N_2\uparrow$$

в аммиачном растворе — лишь до Mn^{3+}:

$$4MnO_2 + N_2H_4 \cdot H_2SO_4 + 2NH_3 = 4MnOOH\downarrow + (NH_4)_2SO_4 + N_2\uparrow$$

Бромиды и иодиды в кислой среде восстанавливают оксид марганца(IV) в соли марганца(II), окисляясь до простых веществ.

Реакция с хлорид-ионами протекает лишь в сильнокислых концентрированных растворах при нагревании; например, при взаимодействии с концентрированной соляной кислотой:

$$MnO_2 + 4HCl \xrightarrow{80\,^\circ C} MnCl_2 + Cl_2\uparrow + 2H_2O$$

или хлоридом, подкисленным азотной кислотой:

$$2NaCl + 4HNO_3 + MnO_2 \xrightarrow{100\,^\circ C} 2NaNO_3 + Cl_2\uparrow + Mn(NO_3)_2 + 2H_2O$$

При обработке диоксида марганца холодной концентрированной соляной кислотой остается темный раствор, содержащий комплексную кислоту $H_2[MnCl_6]$, а возможно, и невыделенный в индивидуальном виде тетрахлорид $MnCl_4$. Постепенно раствор светлеет вследствие восстановления хлоридных комплексов $[MnCl_6]^{2-} \rightarrow [MnCl_6]^{3-} \rightarrow Mn^{2+} + 6Cl^-$ и выделения хлора.

В плавиковой кислоте диоксид марганца восстанавливается до трифторида:

$$4MnO_2 + 12HF = 4MnF_3 + O_2\uparrow + 6H_2O$$

В азотной и разбавленной серной кислотах MnO_2 нерастворим, лишь при длительном хранении его под раствором кислоты наблюдается постепенное выделение кислорода вследствие окисления воды. Горячая концентрированная серная кислота также реагирует с MnO_2, окисляя кислород:

$$2MnO_2 + 4H^+ = 2Mn^{2+} + 2H_2O + O_2\uparrow$$

Реакция протекает через стадию образования ионов Mn^{3+}, о чем свидетельствует окрашивание раствора в фиолетовый цвет. Образованием этих ионов также объясняется быстрое растворение MnO_2 в серной кислоте при добавлении соли марганца(II):

$$MnO_2 + Mn^{2+} + 4H^+ = 2Mn^{3+} + 2H_2O$$

Взаимодействие диоксида MnO_2 с щелочами протекает лишь в концентрированных растворах и расплавах. В зависимости от температуры реакции, соотношения реагентов, наличия или отсутствия окислителей, например кислорода воздуха, образуются анионные оксоманганаты, содержащие марганец в разных степенях окисления от +3 до +6. Например, при взаимодействии диоксида марганца с горячим концентрированным раствором гидроксида калия в инертной атмосфере сначала образуется зеленый раствор манганата(IV), который затем переходит в темно-синий раствор, содержащий эквимолярные

Элемент Лекланше

Ежегодно мировая промышленность производит около полумиллиона тонн диоксида марганца, бóльшая часть которого идет на производство сухих электрохимических батарей. Из них наиболее привычны переносные сухие углерод-цинковые гальванические элементы, впервые предложенные французским физиком Ж. Лекланше в 1865 г. (рис. 5.17). Элемент можно схематично представить следующим образом:

Катод ⊕ C | MnO_2 | ≈ 10% NH_4Cl | Zn ⊖ Анод

Сухой элемент Лекланше состоит из цинковой банки с вставленным в нее угольным электродом, погруженным в смесь диоксида марганца и графита. Цинковая банка помещена в крахмальную пасту, содержащую $ZnCl_2$ и избыток твердого NH_4Cl. Углерод выполняет роль положительного электрода — катода, цинк служит анодом, а диоксид марганца вводится в качестве окислителя, препятствующего выделению водорода на катоде. В настоящее время используют электролит, содержащий 8,8% $ZnCl_2$, 26% NH_4Cl, 65,2% H_2O и небольшое количество ингибитора. В ходе работы элемента происходит восстановление MnO_2 и растворение цинкового анода*:

Анод $Zn + 2NH_3 - 2e^- \rightarrow [Zn(NH_3)_2]^{2+}$

Катод $2MnO_2 + 2NH_4^+ + 2e^- \rightarrow 2MnOOH + 2NH_3$

---

* Условно $[Zn(NH_3)_2]^{2+}$ — усредненная формула смеси комплексных аммиакатов и оснóвных солей цинка разного состава. Продуктами восстановления диоксида марганца помимо MnOOH являются $MnCl_2$ и $ZnMn_2O_4$.

количества манганата(V) и манганата(III). При проведении реакции на воздухе при температуре 350—450 °С образуется манганат(VI) K_2MnO_4:

$$2MnO_2 + 4KOH + O_2 = 2K_2MnO_4 + 2H_2O$$

при температуре 600—800 °С — манганат(V):

$$2MnO_2 + 6KOH + {}^1\!/_2O_2 = 2K_3MnO_4 + 3H_2O$$

При атмосферном давлении воздуха реакция получения K_2MnO_4 начинается при температуре 170 °С. При повышении давления до 10—19 кбар она ускоряется, и выше 19 кбар происходит взрыв. При мольном отношении Mn : K = 4 : 1 на воздухе выше 450 °С образуется $K_2Mn_8O_{16}$; при отношении от 4 : 1 до 2 : 1 — $K_2Mn_4O_8$; при еще меньшем отношении 1 : 3 уже при 250 °С получается K_2MnO_4. Для синтеза этой соли вместо кислорода в щелочном расплаве используют хлорат $KClO_3$ или нитрат калия KNO_3.

При добавлении диоксида марганца и перманганата калия в расплавленную щелочь образуется сине-зеленый расплав:

$$MnO_4^- + MnO_2 + 4OH^- \rightleftarrows MnO_4^{2-} + MnO_4^{3-} + 2H_2O$$

Высокие концентрации щелочи сдвигают равновесие вправо: выпадают синие кристаллы манганата $Na_3MnO_4 \cdot xH_2O$, а манганат(VI) остается в растворе.

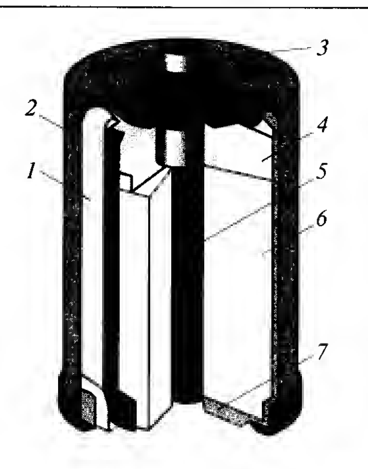


Рис. 5.17. Элемент Лекланше:

1 — цинковый стакан; *2* — пластиковый футляр; *3* — положительный электрод; *4* — пространство для газообразных продуктов распада (H_2, NH_3); *5* — угольный стержень; *6* — спрессованная активная масса; *7* — отрицательный электрод

Особая роль MnO_2 обусловлена его высокой окислительной способностью и крайне низкой растворимостью в электролите, благодаря чему вторичные реакции сводятся к минимуму.

Элемент обеспечивает напряжение порядка 1,6 В. В начале процесса значение pH составляет ~5 и во время разряда батареи возрастает до 8—9.

Для использования в элементах Лекланше пригодны только определенные типы диоксида. Непосредственно для этой цели может быть использован только природный пиролюзит высшего качества, поэтому предпочтительнее употреблять синтетический MnO_2, получаемый электрохимически. Преимущество сухого элемента Лекланше — относительно длительное время работы, недостатки — высокое электрическое сопротивление и непостоянство потенциала. В новых ячейках с катодом MnO_2 и модифицированным анодом, содержащим магний вместо цинка, обеспечивается высокое рабочее напряжение.

При окислении расплавом нитрита натрия $NaNO_2$ диоксида марганца сначала образуется Na_3MnO_4, затем — Na_2MnO_4. Нагреванием смеси порошка MnO_2 с пероксидами щелочных и щелочноземельных металлов синтезируют манганаты(VI):

$$MnO_2 + K_2O_2 \xrightarrow{CCl_4} K_2MnO_4$$

Окисление атомов марганца пиролюзита до высшей степени окисления реализуется при кипячении с раствором персульфата аммония:

$$2MnO_2 + 3(NH_4)_2S_2O_8 + 4H_2O = 2HMnO_4 + 3(NH_4)_2SO_4 + 3H_2SO_4$$

В этих реакциях диоксид марганца выступает в роли восстановителя.

Реакционная способность диоксида марганца в реакциях ионного обмена намного ниже его окислительно-восстановительной активности. Это является следствием его инертности, свойственной всем соединениям, содержащим ионы с конфигурацией d^3. Именно поэтому, несмотря на амфотерный характер, это вещество в мягких условиях не реагирует с растворами кислот и щелочей, если при этом невозможны окислительно-восстановительные процессы. Об амфотерности диоксида марганца свидетельствует факт существования солей кислородсодержащих кислот, например $Mn(SO_4)_2$, а также анионных манганатов(IV). Последние могут быть получены при нагревании пиролюзита с оксидами активных металлов. Например, взаимодействие оксида MnO_2 с MgO приводит к образованию Mg_2MnO_4 и Mg_6MnO_8, а с CaO — к $CaMnO_3$, Ca_2MnO_4 и $CaMn_3O_7$.

Оксиды технеция(IV) и рения(IV). Диоксиды технеция и рения представляют собой черные порошки, не растворимые в воде. Диоксид технеция имеет искаженную структуру типа рутила, а диоксид рения кристаллизуется в моноклинной (низкотемпературный α-ReO_2, структурный тип MoO_2) или ромбической (высокотемпературный β-ReO_2) структуре. Переход α-ReO_2 в β-ReO_2 происходит необратимо при температуре 400—650 °C.

Наиболее чистые препараты получены термическим разложением пертехнетата и перрената аммония в инертной атмосфере (700—750 и 300—450 °C соответственно) или в вакууме:

$$2NH_4ReO_4 \overset{t}{=} 2ReO_2 + N_2\uparrow + 4H_2O$$

Высшие оксиды восстанавливаются металлическим рением до диоксида:

$$2Re_2O_7 + 3Re \xrightarrow{550\,^\circ C} 7ReO_2$$

При температуре выше 700 °C реакция протекает в обратном направлении. Оксид технеция(IV) при высокой температуре возгоняется, не претерпевая разложения вплоть до 1 100 °C. Таким образом, термическая устойчивость диоксидов возрастает в ряду MnO_2 — ReO_2 — TcO_2.

В отличие от пиролюзита для оксидов технеция(IV) и рения(IV) окислительные свойства не характерны. Например, при их растворении в концентрированной соляной кислоте образуются хлоридные комплексы:

$$ReO_2 + 6HCl = H_2[ReCl_6] + 2H_2O$$

Ренистый ангидрид

Среди металлов седьмой группы только рений образует стабильный триоксид ReO_3, называемый ренистым ангидридом*. Это твердое красное вещество с металлическим блеском. В структуре ReO_3 атомы рения расположены в центре октаэдров $[ReO_6]$, каждая из вершин которых сочленена с соседними октаэдрами, образуя бесконечный трехмерный каркас (рис. 5.18).

Ренистый ангидрид обладает очень низким электрическим сопротивлением, которое как у типичного металла уменьшается при понижении температуры. Это объясняется наличием у атома рения единственного валентного электрона, который делокализован по всей зоне проводимости кристалла.

Оксид рения(VI) синтезируют восстановлением рениевого ангидрида Re_2O_7 оксидом углерода(II), металлическим рением или его диоксидом:

$$Re_2O_7 + CO \overset{t}{=} 2ReO_3 + CO_2$$

Ренистый ангидрид — кислотный оксид, обладающий, однако, низкой химической активностью: он не растворим в воде и разбавленных растворах щелочей. Образование ренатов происходит лишь при взаимодействии с горячей концентрированной щелочью:

$$ReO_3 + 2NaOH(\text{конц.}) \overset{t}{=} Na_2ReO_4 + H_2O$$

Длительное кипячение раствора приводит к диспропорционированию рената на перренат $NaReO_4$ и диоксид ReO_2. В расплаве щелочи или соды образуются перренат и ренит:

$$3ReO_3 + 2Na_2CO_3 = 2NaReO_4 + Na_2ReO_3 + 2CO_2\uparrow$$

Водными растворами окислителей (HNO_3, H_2O_2, бромная вода) ReO_3 переводится в рениевую кислоту:

$$2ReO_3 + H_2O_2 = 2HReO_4$$

Для рения известен также голубой пентаоксид Re_2O_5, диспропорционирующий на Re(VII) и Re(IV), но его свойства практически не изучены.

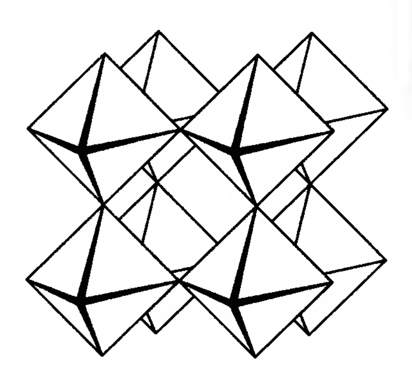


Рис. 5.18. Кристаллическая структура ReO_3

* Существование оксида TcO_3 окончательно не доказано.

Действием концентрированной HNO_3, пероксида водорода, бромной воды гексахлororенат $[ReCl_6]^{2-}$ окисляется до рениевой кислоты $HReO_4$.

В реакциях диоксиды, как правило, выступают в роли восстановителей. Так, при нагревании на воздухе они не разлагаются подобно MnO_2, а, наоборот, окисляются до высших оксидов M_2O_7. Диоксид технеция реагирует с галогенами, образуя оксогалогениды. Оба оксида восстанавливаются водородом до простых веществ (TcO_2 при 500 °С, ReO_2 при 300 °С).

Диоксиды технеция и рения — амфотерные оксиды со слабо выраженными осно́вными и кислотными функциями. Они не растворимы в воде, разбавленных растворах щелочей и кислот, не проявляющих окислительных свойств. Растворение TcO_2 в кислых растворах, содержащих H_2O_2 или соли Ce(IV), сопровождается окислением до пертехнетата.

Оксид марганца(VII). Все три металла образуют высшие оксиды M_2O_7. По свойствам оксид марганца(VII) существенно отличается от оксидов технеция(VII) и рения(VII). Марганцевый ангидрид Mn_2O_7 является одним из наиболее сильных окислителей, в то время как для оксидов Tc_2O_7 и Re_2O_7, образующихся непосредственно при горении металлов на воздухе, окислительные свойства практически не характерны.

Марганцевый ангидрид Mn_2O_7 представляет собой густую летучую гигроскопичную маслянистую жидкость темно-красного цвета, в отраженном свете кажущуюся зеленой с металлическим блеском. При температуре 5,9 °С она превращается в красные кристаллы. В безводных серной и фосфорной кислотах оксид марганца(VII) образует оливково-зеленые растворы:

$$Mn_2O_7 + 3H_2SO_4 \rightleftarrows 2MnO_3^+ + 3HSO_4^- + H_3O^+$$

Вещество очень неустойчиво, оно разлагается со взрывом при сотрясении, в присутствии даже следовых количеств органических веществ, а также при нагревании выше 55 °С. Гораздо более безопасны в обращении его растворы в четыреххлористом углероде*. Оксид марганца(VII) получают действием концентрированной серной кислоты на перманганаты щелочных металлов:

$$2KMnO_4 + 2H_2SO_4 = 2KHSO_4 + Mn_2O_7\downarrow + H_2O$$

Марганцевый ангидрид — один из немногих оксидов металлов, имеющих молекулярное строение. В газообразном, жидком и твердом состоянии он состоит из молекул Mn_2O_7, представляющих собой два тетраэдра $[MnO_4]$, соединенных общей вершиной. В кристаллическом веществе угол Mn—O—Mn составляет 120,7° (рис. 5.19, *а*)**. Кристаллы, необходимые для определения его структуры, были выращены в тонком стеклянном капилляре, содержащем несколько капель марганцевого ангидрида, который был сразу помещен в дифрактометр.

При растворении в воде оксид марганца(VII) Mn_2O_7 образует темно-фиолетовый раствор марганцевой кислоты $HMnO_4$. Реакция протекает настолько быстро, что над сосудом часто возникает красно-фиолетовый туман, состоящий из капелек раствора $HMnO_4$ и постепенно превращающийся в коричневые частицы пиролюзита.

---

* *Tromel M., Russ M.* // Angew. Chem. Int. Ed. — 1987. — V. 26. — P. 1007.

** *Simon A., Dronskowski R., Krebs B., Hettich B.* // Angew. Chem. Int. Ed. — 1987. — V. 26. — P. 139.

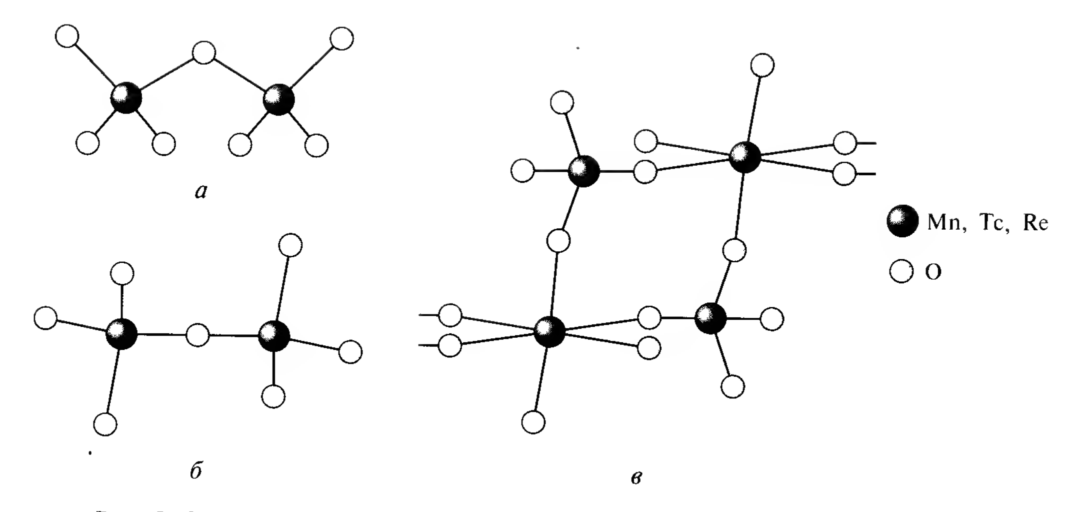


Рис. 5.19. Строение высших оксидов марганца (*а*), технеция (*б*), рения (*в*)

Марганцевый ангидрид термодинамически нестабилен: он постепенно теряет кислород даже при температуре 0 °С. Медленное разложение приводит к образованию γ-MnO_2, а при детонации кристаллизуется α-Mn_2O_3:

$$Mn_2O_7 = Mn_2O_3 + 2O_2\uparrow;\ \Delta H^\circ = -231{,}3\ кДж/моль;$$

$$Mn_2O_7 = 2MnO_2 + {}^3\!/_2O_2\uparrow;\ \Delta H^\circ = -307{,}1\ кДж/моль.$$

Марганцевый ангидрид окисляет большинство кислородсодержащих органических соединений, во многих случаях с воспламенением. На этом основан один из способов зажигания спиртовки в отсутствие спичек. Для этого в фарфоровой чашке растирают несколько кристалликов перманганата калия и приливают к ним две-три капли концентрированной серной кислоты. В полученную маслянистую жидкость, содержащую марганцевый ангидрид, опускают стеклянную палочку, которой затем прикасаются к фитилю спиртовки.

Оксиды технеция(VII) и рения(VII). Высшие оксиды технеция и рения представляют собой желтые* кристаллические порошки, используемые для очистки и промышленного производства металлов. При нагревании они плавятся без разложения: Tc_2O_7 при температуре 120 °С, Re_2O_7 — при 300 °С, частично переходя в газовую фазу, поскольку обладают высокой летучестью.

Высшие оксиды технеция и рения получают окислением металлов, низших оксидов и сульфидов кислородом:

$$2MS_2 + {}^{15}\!/_2O_2 = M_2O_7 + 4SO_2\uparrow$$

В газовой фазе эти оксиды стабильны и мономерны, их молекулы состоят из двух сочлененных вершинами тетраэдров [MO_4]. В твердом состоянии такая структура с линейными мостиками сохраняется только у Tc_2O_7, однако в отличие от марганцевого ангидрида угол Tc—O—Tc равен 180° (рис. 5.19, *б*)**. Кристаллы высшего оксида рения имеют полимерное строение и состоят из двойных слоев, образованных сильно искаженными октаэдрами [ReO_6] и правильными тетраэдрами [ReO_4], соединенными

* Красноватый оттенок кристаллов Tc_2O_7 свидетельствует о наличии примеси $HTcO_4$.
** *Krebs B.* // Z. Anorg. Allg. Chem. — 1971. — Bd. 380. — S. 146.

общими вершинами в тетрамерные циклы (рис. 5.19, *в*). Между отдельными слоями существует лишь слабое ориентационное взаимодействие*. В каждом октаэдре $[ReO_6]$ три связи Re—O заметно длиннее трех других и легко разрушаются при нагревании. Этим и объясняется высокая летучесть рениевого ангидрида.

Высшие оксиды технеция и рения подобно марганцевому ангидриду чрезвычайно гигроскопичны во влажном воздухе и быстро поглощают воду, превращаясь в технециевую $HTcO_4$ и рениевую $HReO_4$ кислоты, например:

$$Tc_2O_7(\text{тв.}) + H_2O(\text{ж.}) = 2HTcO_4(\text{тв.});\ \Delta H^\circ = -1\,800\ \text{кДж/моль}.$$

В отличие от Mn_2O_7 высшие оксиды технеция и рения являются слабыми окислителями, при комнатной температуре не способными окислить большинство органических веществ.

Оксиды Tc_2O_7 и Re_2O_7 взаимодействуют со спиртами, пиридином, тетрагидрофураном с образованием сольватов $M_2O_7 \cdot 2L$ (L — молекула органического вещества). Даже взаимодействие с амидом калия в жидком аммиаке не сопровождается окислительно-восстановительным процессом, а приводит к образованию нитридорената(VII):

$$Re_2O_7 + 3KNH_2 = K_2ReO_3N + KReO_4 + 2NH_3$$

Оксид Tc_2O_7 — более сильный окислитель, чем Re_2O_7. Он восстанавливается пара́ми органических веществ. Таким образом, окислительная активность высших оксидов убывает вниз по группе.

Водородом оба оксида восстанавливаются до металлов. При взаимодействии с монооксидом углерода при давлении 300 атм и температуре 220 °С технеций образует летучий карбонил $Tc_2(CO)_{10}$, а рений — низшие оксиды ReO_x ($x < 2$), свойства которых практически не изучены.

5.6. КИСЛОТЫ, ГИДРОКСИДЫ, СОЛИ И КОМПЛЕКСНЫЕ СОЕДИНЕНИЯ ЭЛЕМЕНТОВ СЕДЬМОЙ ГРУППЫ

Разнообразие степеней окисления, особенно характерное для марганца, а также амфотерный характер соединений в степенях окисления ниже +5 обусловливают существование большого числа анионных и катионных форм, многие из которых устойчивы в водных растворах. Химия марганца в высоких степенях окисления (+5, +6, +7), наоборот, фактически ограничена манганат-ионами MnO_4^{n-}, $n = 1 - 3$, входящими в состав различных солей. Их традиционные названия, приведенные в табл. 5.4, в соответствии с нормами современной номенклатуры все чаще заменяют термином «манганат» с указанием степени окисления марганца в скобках.

Соединения элементов в степени окисления +2

Степень окисления +2 наиболее широко представлена у марганца: многие соединения марганца(II) наиболее устойчивы в водных растворах. Для технеция и рения она преимущественно проявляется в комплексных соединениях,

* *Krebs B., Muller A., Beyer H.* // Inorg. Chem. — 1969. — V. 8. — P. 436.

Таблица 5.4

Типы кислородных соединений марганца в разных степенях окисления

Степень окисления	Оксид	Гидроксид	Характер	Формы	
				катионные	анионные
+2	MnO	$Mn(OH)_2$	Осно́вный, слабо-амфотерный	$MnSO_4$	Li_2MnO_2 $Li_4[Mn(OH)_6]$
+3	Mn_2O_3	$MnOOH$ $Mn_2O_3 \cdot xH_2O$	Амфотерный	$Mn_2(SO_4)_3$	$LiMnO_2$ $Li_3[Mn(OH)_6]$
+4	MnO_2	$MnO^3 \cdot xH_2O$	»	$Mn(SO_4)_2$	Li_2MnO_3 (манганиты)
+5	—	$[H_3MnO_4]$	Кислотный	—	Li_3MnO_4 (гипоманганаты)
+6	—	$[H_2MnO_4]$	»		Li_2MnO_4 (манганаты)
+7	Mn_2O_7	$HMnO_4$	»	—	$LiMnO_4$ (перманганаты)

например с фосфинами. Элементы седьмой группы в степени окисления +2 имеют электронную конфигурацию d^5, что соответствует наполовину заполненному d-подуровню. В случае марганца энергетически наиболее устойчивыми оказываются высокоспиновые комплексы ($t_{2g}^3 e_g^2$), любое изменение в расположении электронов в которых требует больших затрат энергии на спаривание.

Соединения марганца(II). Ион Mn^{2+} в слабом октаэдрическом поле характеризуется высокосимметричным расположением электронов, каждый из которых занимает одну из пяти d-орбиталей. Под действием кванта энергии между t_{2g}- и e_g-орбиталями обычно происходят переходы. Однако в данном случае такой переход приведет к спариванию электронов и понижению симметрии. Поэтому все d—d-переходы из высокоспиновой конфигурации d^5 со спариванием электронов запрещены по спину, т.е. маловероятны:

В то же время, как известно, именно d—d-переходы обусловливают окраску ионов переходных металлов. Таким образом, для высокоспиновых октаэдрических комплексов марганца(II) следует ожидать слабую окраску или даже ее отсутствие.

В случае искажения октаэдрической геометрии запреты снимаются, и реализуются электронные переходы с появлением интенсивной окраски. Это наблюдается в комплексах с разными лигандами.

Наличие пяти неспаренных электронов вызывает появление парамагнитных свойств ионов. Большинство измеренных магнитных моментов соответ-

ствуют чисто спиновому значению 5,92 м. Б. Такая высокоспиновая октаэдрическая координация реализуется в подавляющем большинстве неорганических и комплексных соединений. Примером может служить акваион $[Mn(H_2O)_6]^{2+}$ бледно-розового цвета.

В разбавленных водных растворах нитрата марганца(II) $Mn(NO_3)_2$ гексааквaионы окружены второй более слабо ассоциированной сольватной оболочкой из 18 молекул воды, образующих с внутрисферными молекулами воды систему водородных связей: $\{[Mn(OH_2)_6](OH_2)_{18}\}^{2+}$. Состав гидратной оболочки не зависит от присутствия иона нитрата, который не гидратируется. В концентрированных растворах вода участвует прежде всего в насыщении первой гидратной оболочки иона Mn^{2+}, и остающиеся молекулы воды, и ионы нитрата размещаются статистически между плотно упакованными комплексами $[Mn(H_2O)_6]^{2+}$. В 6,4 М растворе $Mn(NO_3)_2$ все молекулы воды расходуются на насыщение гидратных оболочек ионов Mn^{2+}. Таким образом, раствор приобретает структуру, близкую к твердому $Mn(NO_3)_2 \cdot 6H_2O$, содержащему гексаквaионы*.

Высокоспиновые октаэдрические комплексы марганца(II) являются лабильными, поэтому в водных растворах существуют сложные равновесия между акваионами, продуктами их гидролиза и замещения молекул воды на анионы кислотных остатков, способные выступать в роли лигандов. В растворах хлорида марганца(II) кроме гидратированного иона Mn^{2+} присутствуют хлорокомплексы и аквахлорокомплексы общего состава $[Mn(H_2O)_{6-n}Cl_n]^{2-n}$ (n = 1, 2, 3), а также продукты гидролиза, прежде всего $[Mn(H_2O)_5OH]^+$. В сильноразбавленных растворах ион Mn^{2+} окружен 6 молекулами воды. Начиная с концентрации 0,5 М молекулы воды в гидратной оболочке постепенно замещаются на хлорид-ионы, что приводит к образованию частиц $[MnCl(H_2O)_5]^+$ и $[Mn(H_2O)_4Cl_2]$. При концентрации хлорид-ионов выше 5 М преобладают октаэдрические анионы $[MnCl_3(H_2O)_3]^-$, $[MnCl_4(H_2O)_2]^{2-}$, $[MnCl_6]^{4-}$, а при их огромном избытке — тетраэдрические комплексы $[MnCl_4]^{2-}$. В этих ионах также возможно замещение хлора на молекулы воды: $[MnCl_n(H_2O)_{4-n}]^{2-n}$ (n = 1, 2, 3)**.

Гидроксид марганца(II), выпадающий в виде белого (цвета слоновой кости) осадка при действии щелочей на водные растворы солей марганца(II) (pH осаждения 8,7), на воздухе быстро окисляется:

$$4Mn(OH)_2 + O_2 = 4MnOOH\downarrow + 2H_2O$$

поэтому его синтез ведут в инертной атмосфере. Более сильные окислители, такие как бромная вода, гипохлорит, переводят его в пиролюзит:

$$Mn(OH)_2 + Br_2 + 2NaOH = MnO_2\downarrow + 2NaBr + 2H_2O$$

В отличие от большинства гидроксидов переходных металлов гидроксид марганца(II) имеет стехиометрический состав, отвечающий формуле $Mn(OH)_2$; он изоструктурен гидроксиду магния; является основанием средней силы ($K_b = 5{,}0 \cdot 10^{-4}$), превосходящим аммиак, поэтому переходит в раствор не только при действии кислот:

$$Mn(OH)_2 + 2H^+ = Mn^{2+} + 2H_2O;\ K = 1{,}6 \cdot 10^{15}$$

но и в присутствии ионов аммония.

Слабый амфотерный характер гидроксида Mn(II) проявляется в его способности образовывать анионные гидроксокомплексы: $Mn(OH)_2 + OH^- \rightleftarrows [Mn(OH)_3]^-$; $K \sim 10^{-5}$.

---

* *Strother E. F., Farach H. A., Poole C. P.* // Phys. Rev. A. — 1971. — V. 4. — P. 2078.

** *Тишков П. Г., Вишневская Г. П.* // Журн. эксперим. и теор. физики. — 1960. — Т. 38. — С. 335.

Так, при взаимодействии с кипящим концентрированным раствором едкого натра в инертной атмосфере образуется тетрагидроксоманганат(II) $Na_2[Mn(OH)_4]$. Известны и манганаты(II), полученные твердофазным синтезом, например $K_2Mn_2O_3$* (рис. 5.20), $Na_{14}Mn_2O_9$**. По некоторым свойствам соединения марганца(II) напоминают аналогичные соединения магния, что обусловлено близкими ионными радиусами (Mn^{2+} 0,091 нм, Mg^{2+} 0,074 нм), повышенной устойчивостью наполовину заселенного d-подуровня, нулевой энергией стабилизации кристаллическим полем. Аналогии между соединениями магния и марганца(II) включают: сходные растворимости солей и состав кристаллогидратов, близкие значения произведений растворимости и констант основности гидроксидов (рK_b($Mn(OH)_2$) 3,30; рK_b($Mg(OH)_2$) 2,60). Подобно магнию марганец образует белый осадок марганец-аммоний фосфата, который при прокаливании переходит в пирофосфат:

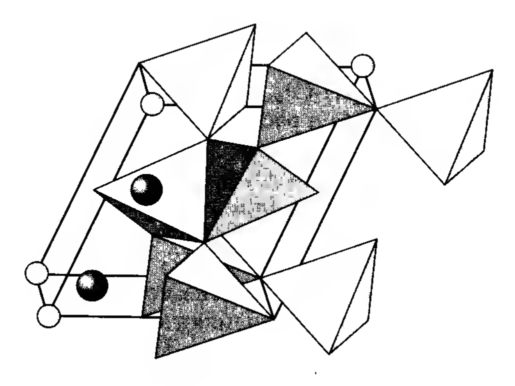


Рис. 5.20. Строение $K_2Mn_2O_3$

$$MnSO_4 + (NH_4)_2HPO_4 + NH_3 + H_2O = NH_4MnPO_4 \cdot H_2O\downarrow + (NH_4)_2SO_4$$

$$2NH_4MnPO_4 \cdot H_2O \overset{t}{=} Mn_2P_2O_7 + 2NH_3 + 3H_2O$$

Взаимодействием гидроксида марганца(II) с кислотами получают разнообразные соли. В отличие от гидроксида все они устойчивы к окислению кислородом воздуха; сравните значения стандартных электродных потенциалов при рН 0 ($E°(Mn^{3+}/Mn^{2+})$ = 1,51 В) и рН 14 ($E°(MnOOH/Mn(OH)_2)$ = 0,1 В). Соли марганца(II) образуют гидраты, окрашенные в бледно-розовый цвет, свойственный катионам $[Mn(H_2O)_6]^{2+}$. Они входят в состав некоторых гидратов, например $MnSO_4 \cdot 7H_2O$, $Mn(ClO_4)_2 \cdot 6H_2O$, $Mn(NO_3)_2 \cdot 6H_2O$. В водных растворах солей марганца(II) протекает гидролиз:

$$[Mn(H_2O)_6]^{2+} + H_2O \rightleftarrows [Mn(H_2O)_5OH]^+ + H_3O^+;\ K = 5 \cdot 10^{-5}.$$

Интересно, что гидролиз растворов галогенидов марганца при нагревании ослабевает, что связано с замещением гидроксид-ионов в координационной сфере металла на галогенид-ионы.

Сульфат марганца(II) в безводном виде представляет собой порошок белого цвета. Его кристаллогидраты образуют розовые кристаллы. При температуре ниже 9 °С из растворов кристаллизуется гептагидрат, содержащий гексаакваионы, в интервале температуры 9—24 °С — пентагидрат $MnSO_4 \cdot 5H_2O$ (марганцевый купорос), изоструктурный медному купоросу, выше 24 °С — моногидрат. Полное обезвоживание наступает лишь при 200 °С. При хранении марганцевый купорос подобно медному купоросу выветривается, теряя молекулу внешнесферной воды и, таким образом, превращаясь в тетрагидрат. Безводный сульфат марганца(II) разлагается выше температуры плавления (700 °С):

$$3MnSO_4 \xrightarrow{900\,°C} Mn_3O_4 + 3SO_2 + O_2$$

---

* *Seipp E., Hoppe R.* // Z. Anorg. Allg.Chem.— 1985. — Bd. 530. — S.117.

** *Brachtel G., Hoppe R.* // Z. Anorg. Allg. Chem. — 1987. — Bd. 538. — S. 97.

Из сернокислых растворов сульфата марганца(II) кристаллизуется кислая соль $Mn(HSO_4)_2$. Известны двойные сульфаты с щелочными металлами, например состава $K_2Mn(SO_4)_2(H_2O)_4$, $K_2Mn_3(SO_4)_4(H_2O)_5$.

Действие на растворы солей марганца сульфитами щелочных металлов приводит к осаждению осно́вных солей (см. т. 2, с. 258), например $NaMn_2OH(SO_3)_2(H_2O)$*[1]. Средний сульфит $MnSO_3$ получают, пропуская ток сернистого газа через водную суспензию карбоната марганца.

При осаждении ионов Mn^{2+} растворами сульфидов выпадает осадок гидратированного сульфида марганца(II) $MnS \cdot xH_2O$ телесного цвета. Хотя кристаллическая структура этого продукта неизвестна, бледно-розовая окраска свидетельствует о том, что молекулы воды дополняют координационную сферу марганца до октаэдра. При хранении на воздухе осадок постепенно окисляется, превращаясь в бурый оксогидроксид MnOOH, а в инертной атмосфере теряет кристаллизационную воду, приобретая зеленый цвет, свойственный природному минералу алабандину (α-MnS), имеющему структуру типа NaCl. Сульфид марганца (ПР 10^{-14}) растворим даже в разбавленных кислотах и поэтому не может быть осажден сероводородом. Известны также две кристаллические красные модификации, одна — со структурой вюрцита (γ-MnS), другая — сфалерита (β-MnS). β-Модификацию получают, пропуская сероводород в холодный крепкий раствор ацетата марганца(II). При нагревании обе красные модификации переходят в α-MnS. Красно-коричневый дисульфид марганца, или марганцевый колчедан, MnS_2 изоструктурен пириту. Он образован ионами Mn^{2+} и S_2^{2-}. Получение дисульфида из простых веществ невозможно, для его синтеза водный раствор сульфата марганца(II) и спиртовой раствор полисульфида натрия помещают в автоклав при 170 °C на несколько суток. Уже при температуре 250 °C твердый дисульфид разлагается на α-MnS и пары́ серы.

Нитрат марганца выделяется из растворов в виде розоватых игольчатых кристаллов гексагидрата $Mn(NO_3)_2 \cdot 6H_2O$, растворимых в воде и спирте. При нагревании до 40 °C они превращаются в моногидрат (рис. 5.21), который при 160 °C разлагается:

$$Mn(NO_3)_2 \cdot H_2O \xrightarrow{t} MnO_2 + 2NO_2 + H_2O$$

Безводную соль получают обезвоживанием моногидрата азотным ангидридом, выдерживанием его в глубоком вакууме ниже температуры разложения или взаимодействием марганца с N_2O_4.

Действием на раствор соли марганца дигидрофосфатом натрия в среде, близкой к нейтральной, удается осадить белый осадок среднего ортофосфата $Mn_3(PO_4)_2 \cdot 7H_2O$. В щелочной среде осаждаются осно́вные соли, например $Mn_2(OH)PO_4$, $Mn_5(OH)_4(PO_4)_2$. Известны также различные кислые фосфаты, например $Mn(H_2PO_4)_2 \cdot H_2O$*[2], хорошо растворимый в воде, и малорастворимый $MnHPO_4 \cdot 3H_2O$*[3].

При действии на растворы солей марганца(II) раствором карбоната натрия выделяется белый осадок карбоната $MnCO_3$, содержащий лишь незначительное количество осно́вной соли. Чтобы избежать ее образования, осаждение проводят гидрокарбонатом. Интересен синтез $MnCO_3 \cdot H_2O$ взаимодействием растворимой соли марганца с мочевиной в водном растворе при температуре 80 °C. Образующийся в растворе при комнатной температуре комплекс с мочевиной $(NH_2)_2CO$ (urea) при нагревании разлагается*[4]:

$$[Mn(urea)_4](NO_3)_2 + 6H_2O \rightarrow MnCO_3 \cdot H_2O\downarrow + 3CO_2\uparrow + 2NH_4NO_3 + 6NH_3$$

---

*[1] *Buchmeier W., Engelen B., Lutz H.D.* // Z. Naturforsch. — 1986. — Bd. 41. — S. 852.

*[2] *Marcos M.D., Amoros P., Sapina F., Beltran D.* // J. Alloys Compd. — 1992. — V. 188. — P. 133.

*[3] *Cudennec Y., Riou A., Gerault Y.* // Acta Cryst. C. — 1989. — V. 45. — P. 1411.

*[4] *Nour E.M., Teleb S.M., Al-Khsosy N.A., Refat M.S.* // Transition Metal Chem. — 1997. — V. 22. — P. 505.

Карбонат марганца(II) встречается в природе в виде минерала родохрозита — марганцевого шпата. При слабом (150 °С) нагревании в инертной атмосфере он разлагается на оксид MnO и углекислый газ. Если разложение проводить на воздухе, в продуктах реакции появляется Mn_3O_4. Растворимость $MnCO_3$ возрастает в 250 раз при насыщении воды углекислым газом. Как и в случае карбонатов магния и щелочноземельных металлов, это объясняется образованием кислой соли, известной лишь в растворе:

$$MnCO_3 + CO_2 + H_2O = Mn(HCO_3)_2$$

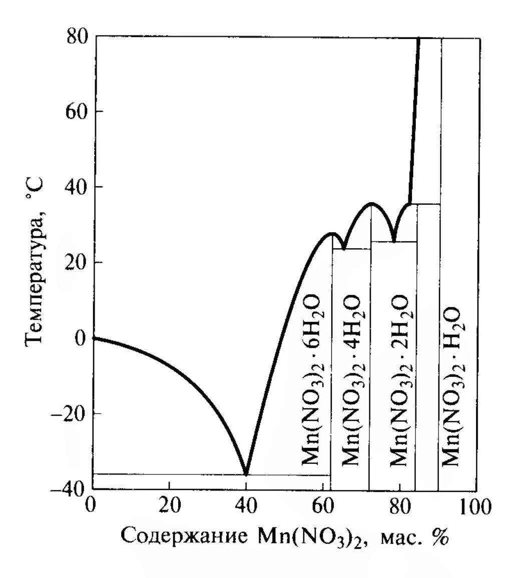


Рис. 5.21. Фазовая диаграмма системы $Mn(NO_3)_2$—H_2O

Силикаты марганца(II): $MnSiO_3$ (родонит), Mn_2SiO_4 (тефроит) и $Mn_5(SiO_4)_2(OH)_2$ (аллеганит) — встречаются в природе. Первые два входят в состав доменных шлаков при использовании в качестве раскислителя ферромарганца. Тетрагидрат ацетата марганца(II) $Mn(CH_3COO)_2 \cdot 4H_2O$ выделяется в виде розово-красных игл из раствора, полученного взаимодействием карбоната марганца с уксусной кислотой. Вещество образовано цепями атомов марганца, соединенных ацетатными мостиками и молекулами воды. При взаимодействии суспензии карбоната марганца(II) с горячим раствором щавелевой кислоты осаждается белый кристаллический порошок оксалата марганца $MnC_2O_4 \cdot 2H_2O$ (известен и тригидрат). При нагревании до 100 °С он теряет воду, а затем разлагается на MnO, CO_2 и CO. Растворимость оксалата марганца в воде повышается в присутствии оксалатов щелочных металлов за счет образования анионных комплексов:

$$Mn^{2+} + C_2O_4^{2-} \rightleftarrows MnC_2O_4; \quad K = 3 \cdot 10^4;$$

$$MnC_2O_4 + C_2O_4^{2-} \rightleftarrows [Mn(C_2O_4)_2]^{2-}; \quad K = 1 \cdot 10^2;$$

$$[Mn(C_2O_4)_2]^{2-} + C_2O_4^{2-} \rightleftarrows [Mn(C_2O_4)_3]^{4-}; \quad K = 32.$$

В твердом виде получены вещества, содержащие ионы $[Mn(C_2O_4)_2(H_2O)_2]^{2-}$ и $[Mn_2(C_2O_4)_3(H_2O)_2]^{2-}$. Интересно, что твердые *трис*-(оксалато)манганаты(II) неизвестны.

Устойчивость высокоспиновых комплексных соединений марганца(II), имеющих нулевую энергию стабилизации кристаллическим полем, не всегда коррелирует с положением лиганда в спектрохимическом ряду. Так, аммиакаты согласно константам устойчивости оказываются менее стабильными, чем гидроксокомплексы. В то же время для соединений марганца(III) стабилизация кристаллическим полем играет существенную роль. Это приводит к ярко выраженной зависимости между окислительно-восстановительной активностью комплексов марганца(II) и силой лиганда: чем бо́льшим значением энергии расщепления характеризуется комплекс с данным лигандом, тем менее устойчивым к окислению он оказывается. Если комплексы с лигандами слабого поля, например $[Mn(H_2O)_4Cl_2]$, $K_2[Mn(C_2O_4)_2(H_2O)_2]$, устойчивы к окислению кислородом воздуха, то аммиакаты и ацетилацетона́т марганца(II) во влажном воздухе быстро окисляются.

При действии на соли марганца(II) избытком водного раствора аммиака выпадает осадок гидроксида, однако часть марганца остается в растворе в виде амминокомплексов:

$$[Mn(H_2O)_6]^{2+} + NH_3 \rightleftarrows [Mn(H_2O)_5(NH_3)]^{2+} + H_2O; \quad K = 0{,}16.$$

Ион гексаамминомарганца(II) удается зафиксировать лишь в растворе с концентрацией NH_3 выше 2 моль/л, поэтому этот метод не находит применения в синтезе. Аммиакаты марганца(II) обычно получают в среде жидкого аммиака или пропусканием газообразного аммиака над нагретой твердой солью:

$$MnCl_2 + 6NH_3 = [Mn(NH_3)_6]Cl_2$$

Они представляют собой бесцветные порошки, буреющие на воздухе вследствие окисления. В водных растворах часть молекул аммиака замещается на молекулы воды. При взаимодействии марганца с раствором калия в жидком аммиаке образуются амидные комплексы:

$$Mn + 2K + 4NH_3 = K_2[Mn(NH_2)_4] + 2H_2\uparrow$$

Они довольно устойчивы в сухом виде, но мгновенно разлагаются водой.

Бледно-желтый осадок дигидрата ацетилацетоната марганца(II) $Mn(acac)_2(H_2O)_2$, полученный в водно-спиртовом растворе по обменной реакции между солью марганца и ацетилацетонатом щелочного металла, в сухом виде сохраняется долго, однако в присутствии влаги быстро окисляется. При нагревании в вакууме он теряет воду, а затем сублимируется в форме тримера $Mn_3(acac)_6$*.

Нулевая энергия стабилизации кристаллическим полем означает также, что геометрия образующегося комплекса определяется только стерическими факторами, т. е. размером лиганда. Чем крупнее лиганд, тем выше вероятность того, что комплекс с его участием, например $[MnCl_4]^{2-}$, представляет собой тетраэдр. Переходы *d—d* в тетраэдрических комплексах с конфигурацией d^5 более вероятны, чем в октаэдрических, так как тетраэдр не имеет центра симметрии. Поэтому для тетраэдрических комплексов характерна более интенсивная окраска, обычно желтая или зеленая. Таким образом, отличить октаэдрический комплекс марганца(II) от тетраэдрического часто удается по внешним признакам.

Все рассмотренные выше комплексные соединения являются высокоспиновыми. Спаривание спинов в случае Mn(II) требует затраты энергии и поэтому становится благоприятным только под действием лигандов сильного поля, таких как цианид CN^- или изонитрил CNR**. В низкоспиновых комплексах $[Mn(CN)_6]^{4-}$ и $[Mn(CNR)_6]^{2+}$ с электронной конфигурацией $t_{2g}^5e_g^0$ из-за сильного π-связывания связь металл—лиганд приобретает существенный ковалентный характер, а центральный атом становится чувствительным к окислению. Темно-фиолетовые кристаллы гексацианоманганата марганца(II) $K_4[Mn(CN)_6]$ во влажном воздухе превращаются в темно-красный $K_3[Mn(CN)_6]$:

$$4K_4[Mn(CN)_6] + O_2 + 2H_2O = 4K_3[Mn(CN)_6] + 4KOH$$

Они еще менее устойчивы к окислению, чем гидроксо- и амминокомплексы.

---

* *Shibata S., Onuma S., Inoue H.* // Inorg. Chem. — 1985. — V. 24. — P. 1723.

** Нитрилы координируют металл через атом азота: R—C≡N⟶M, а изонитрилы через атом углерода: R←N≡C⟶M. Нитрилы принадлежат к лигандам среднего поля (сильнее NH_3).

Соединения технеция(II) и рения(II). Разнообразие комплексных соединений марганца(II) обусловлено существенной устойчивостью высокоспинового состояния с пятью неспаренными электронами. В то же время для других металлов седьмой группы, расположенных в пятом и шестом периодах, высокоспиновые комплексы не могут существовать из-за высокой энергии расщепления.

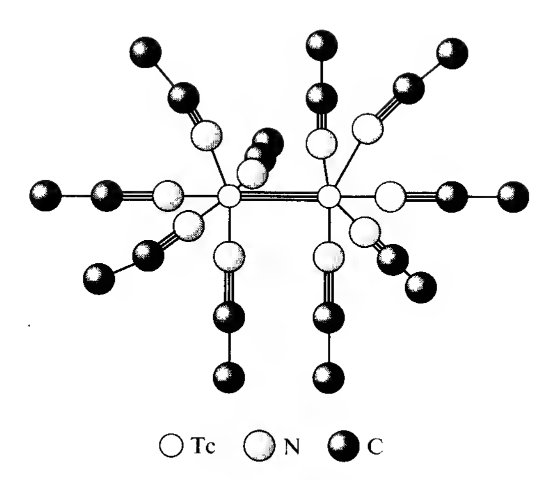


Рис. 5.22. Строение комплекса $[Tc_2(CH_3CN)_{10}]^{4-}$ (атомы водорода не показаны)

Как и в случае марганца, стабилизация низкоспинового состояния может быть достигнута преимущественно в комплексах с π-акцепторными лигандами: цианидом, пиридином, нитрилами, фосфинами и арсинами; например, $MCl_2(py)_4$, $[MCl_2(diars)_2]$ (diars — 1,2-диметиларсинобензол, выступающий в роли бидентатного хелатирующего лиганда). Часто комплексы технеция(II) и рения(II) сходны по строению и свойствам. В них низшая степень окисления стабилизирована π-связыванием между атомом металла и лигандом.

Большинство таких соединений получают восстановлением комплексов технеция(III) и рения(III), например, фосфорноватистой кислотой H_3PO_2, хлоридом олова(II), электрохимически. При восстановлении гексахлоротехнетата(IV) гидроксиламином образуется комплексный катион Tc(II):

$$[TcCl_6]^{2-} + 4NH_2OH + 5NH_3 = [Tc(NH_2OH)_2(NH_3)_3]^{2+} + 6Cl^- + N_2\uparrow + 2H_2O + 2NH_4^+$$

Многие комплексные соединения технеция(II) и рения(II) стабилизированы за счет образования кратных связей металл—металл. Так, при обработке иона $[Tc_2Cl_8]^{2-}$ тетрафтороборной кислотой HBF_4 в ацетонитриле выделен синий комплекс состава $[Tc_2(CH_3CN)_{10}](BF_4)_4$ (рис. 5.22) с тройной связью Tc≡Tc длиной 0,212 нм. Фосфиновые лиганды способны стабилизировать низкие степени окисления путем делокализации электронной плотности и ее переноса от металла на лиганды. Благодаря высокой электронной плотности между атомами металла эти комплексы участвуют в восстановлении органических соединений, в реакциях окислительного присоединения. В твердом виде они медленно реагируют с кислородом, окисляясь вплоть до степени окисления +5 без изменений в координационной сфере*.

Соединения элементов в степени окисления +3

Соединения марганца(III). Марганец в степени окисления +3 может быть стабилизирован в виде оксида и гидроксида, практически не растворимых в воде, а также в форме разнообразных комплексных соединений, устойчивость которых возрастает по мере увеличения силы лиганда. Большинство этих комплексов октаэдрические и высокоспиновые, независимо от входящих в их со-

---

* *Bryan J. C., Cotton F. A., Daniels L. M.* // Inorg. Chem. — 1995. — V. 34. — P. 1875.

став лигандов, поэтому их эффективные магнитные моменты близки к чисто спиновому значению 4,90 м.Б. для четырех неспаренных электронов.

Электронная конфигурация d^4 иона Mn^{3+} приводит к ян-теллеровскому искажению октаэдра, преимущественно за счет удлинения двух связей, расположенных в *транс*-положении друг к другу. Все комплексы марганца(III) лабильные.

Гексааквaион $[Mn(H_2O)_6]^{3+}$ образуется при анодном окислении солей марганца(II), а также при восстановлении водных растворов перманганатов. По-видимому, он является интермедиатом во многих окислительно-восстановительных превращениях, включая окисление иона Mn^{2+} персульфатом. В твердом виде он охарактеризован в цезиймарганцевых квасцах состава $[Cs(H_2O)_6][Mn(H_2O)_6](SO_4)_2$, кораллово-красный цвет которых связывают с окраской этого иона*. Подобно другим трехзарядным катионам металлов первого переходного ряда в водных растворах гексааквaион марганца(III) значительно гидролизован:

$$[Mn(H_2O)_6]^{3+} + H_2O \rightleftarrows [Mn(H_2O)_5OH]^{2+} + H_3O^+;\ K = 0{,}93.$$

Возможно, при этом образуются также полиядерные гидроксокомплексы. При попытке концентрирования растворы мутнеют вследствие выделения аморфного гидроксида переменного состава. Высказано предположение, что грязно-зеленый цвет растворов, образующихся при анодном окислении солей марганца, как раз и обусловлен окраской не гексааквaиона, а продуктов его гидролиза.

Даже разбавленные водные растворы, содержащие аквaионы $[Mn(H_2O)_6]^{3+}$ ($E°(Mn^{3+}/Mn^{2+})$ = 1,51 В), неустойчивы вследствие окисления ими воды:

$$4[Mn(H_2O)_6]^{3+} + 2H_2O = 4[Mn(H_2O)_6]^{2+} + 4H^+ + O_2$$

Параллельно с этим, как следует из диаграммы Фроста (см. рис. 5.2), возможно диспропорционирование:

$$2[Mn(H_2O)_6]^{3+} = [Mn(H_2O)_6]^{2+} + MnO_2\downarrow + 4H^+ + 4H_2O$$

Гидроксид марганца(III) образуется в виде бурого осадка переменного состава при окислении гидроксида марганца(II) кислородом воздуха. Первоначально образующийся продукт содержит атомы марганца в двух степенях окисления: +2 и +3 — и отвечает составу $MnO_x \cdot nH_2O$ (x = 1,35—1,44), примерно соответствующему гидратированному гаусманниту**. При стоянии он превращается в форму оксогидроксида MnOOH, известного в виде двух модификаций: ромбической (γ-MnOOH, манганит) и моноклинной (α-MnOOH, гроутит) (рис. 5.23).

В структуре манганита каждый атом марганца находится в центре октаэдра $[MnO_6]$. Отдельные октаэдры объединены друг с другом в гофрированные слои, соединенные водородными связями, в которых участвуют только OH-группы: —O—H ··· O(H)—. Такое же строение имеют бемит γ-AlOOH и лепидокрокит γ-FeOOH. В структуре гроутита октаэдры $[MnO_6]$ соединены общими ребрами в двойные цепи, сочлененные отдельными вершинами в трехмерный каркас и дополнительно сшитые водородными связя-

* В структуре квасцов ян-теллеровское искажение иона $[Mn(H_2O)_6]^{3+}$ не обнаружено.

** *Чалый В.П.* Гидроокиси металлов. — Киев: Наук. думка, 1972. — С. 34.

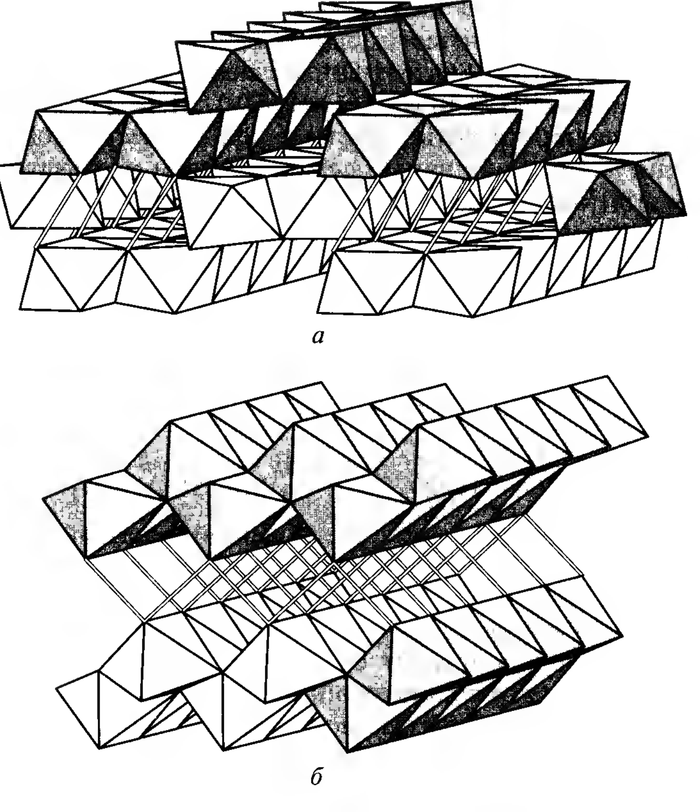


Рис. 5.23. Строение оксогидроксидов α-MnOOH (*а*) и γ-MnOOH (*б*)

ми. В отличие от структуры γ-модификации здесь они образованы гидроксо- и оксогруппами: —O ··· H—O. Аналогичное строение имеют диаспор α-AlOOH, монтрозеит α-VOOH, гетит α-FeOOH. Природный MnOOH используют в качестве коричневого пигмента (умбра).

Препаративный метод синтеза манганита состоит в окислении сульфата марганца(II) 3%-м раствором пероксида водорода в аммиачной среде:

$$2MnSO_4 + H_2O_2 + 4NH_3 + 2H_2O = 2MnOOH\downarrow + 2(NH_4)_2SO_4$$

В этой реакции окислителем выступает также кислород, образующийся при каталитическом разложении пероксида на частицах продукта. Осадок, отфильтрованный и высушенный при 100 °C, имеет состав MnOOH.

Оксогидроксид марганца(III) амфотерен. При кипячении его со щелочами образуются красные растворы, из которых кристаллизуются гидроксоманганаты(III), например $Na_3[Mn(OH)_6] \cdot 2,5H_2O$ и $Na_4[Mn(OH)_7] \cdot 5H_2O$, $Ba_2[Mn(OH)_7]$ и $Ba[Mn(OH)_5]$.

В твердой фазе получены соединения состава $NaMnO_2$, $Na_4Mn_2O_5$, $Ca_2Mn_2O_5$, $Ca_4Mn_2O_7$*, а гидротермальным синтезом — $BaMn_2O_3(OH)_2$.

---

* *Poepplmeier K. R., Leonowicz M. E., Longo J. M.* // J. Solid State Chem. — 1982. — V. 44. — P. 89.

При растворении MnOOH на холоду в 70%-й серной кислоте образуется красный раствор, из которого могут быть выделены красные кристаллы кислого сульфата $Mn_2(SO_4)_3 \cdot H_2SO_4 \cdot 8H_2O$*[1], на самом деле представляющие собой анионный комплекс $(H_5O_2)^+[Mn(SO_4)_2(H_2O)_2]^-$. Перекристаллизация из концентрированной серной кислоты, действующей в качестве водоотнимающего агента, приводит к гигроскопичным темно-зеленым игольчатым кристаллам среднего сульфата $Mn_2(SO_4)_3$ неизвестного строения. Он представляет собой ковалентное соединение, растворимое в серной кислоте, но гидролизующееся при разбавлении этого раствора водой*[2]. При контролируемом гидролизе может быть получен основный сульфат $Mn(OH)SO_4(H_2O)_2$*[3].

Наиболее распространенным методом получения солей марганца(III) служат окислительно-восстановительные превращения. Так, сульфат марганца(III) синтезируют анодным окислением горячего раствора сульфата марганца(II) в серной кислоте:

$$2MnSO_4 + H_2SO_4 \xrightarrow{\text{Эл. ток}} Mn_2(SO_4)_3 + H_2\uparrow$$

или восстановлением перманганата калия серной кислотой:

$$2KMnO_4 + 4H_2SO_4 = Mn_2(SO_4)_3 + K_2SO_4 + 2O_2\uparrow + 4H_2O$$

Если тонко измельченный порошок $KMnO_4$ обработать ледяной уксусной кислотой, постепенно происходит его восстановление, ускоряющееся при нагревании. При температуре кипения интенсивно выделяется CO_2. Если образовавшийся красно-коричневый раствор смешать с концентрированной серной кислотой до растворения осадка и прокипятить, то при охлаждении из него выпадают красные кристаллы квасцов:

$$2KMnO_4 + CH_3COOH + 4H_2SO_4 + 18H_2O = 2KMn(SO_4)_2 \cdot 12H_2O\downarrow + 2CO_2\uparrow$$

В присутствии воды квасцы нацело гидролизуются, превращаясь в оксогидроксид марганца(III), а при температуре выше 0 °С разрушаются. Устойчивость квасцов возрастает с увеличением размера катиона щелочного металла, но даже цезиевые квасцы разлагаются при температуре чуть выше комнатной.

Нитрат марганца(III) в чистом виде не выделен, однако известны его аддукты с азотдонорными лигандами, например $Mn(NO_3)_3(phen)$ и анионный нитрониевый комплекс $(NO_2)^+[Mn(NO_3)_4]^-$. Синтезировано большое число фосфатов марганца(III), например серо-зеленый $MnPO_4 \cdot H_2O$, красно-фиолетовый $Mn(PO_3)_3$*[4], красный растворимый в воде $NaMn(HPO_4)_2$ и разнообразные фиолетовые пирофосфаты, образующиеся в окислительном пламени при получении фосфатных перлов с солями марганца(II):

$$2NaNH_4HPO_4 + Mn(NO_3)_2 \stackrel{t}{=} NaMnP_2O_7 + 2NH_3 + NaNO_3 + NO_2 + 2H_2O$$

Ранее они использовались в качестве пигментов. Доказано, что при действии окислителей ($KMnO_4$, HNO_3) на раствор соли марганца(II) в присутствии избытка пирофосфат-ионов образуются фиолетовые растворы, в которых в умеренно кислой среде доминирует комплекс $[Mn(H_2P_2O_7)_3]^{3-}$.

*[1] *Cgang F. M., Jansen M., Schmitz D.* // Acta Cryst. C. — 1983. — V. 39. — P. 1497.
*[2] *Vincent J. B., Chang H. R., Falting K. et al.* // J. Amer. Chem. Soc. — 1987. — V. 109. — P. 5703.
*[3] *Mereiter K.* // Acta Cryst. B. — 1979. — V. 35. — P. 579.
*[4] *Bagieu-Beucher M.* // Acta Cryst. B. — 1978. — V. 34. — P. 1443.

Оксалат марганца(III) существует только в форме комплексных соединений. Исходный комплекс готовят *in situ*, восстанавливая перманганат избытком щавелевой кислоты и добавляя поташ как дополнительный источник ионов калия:

$$KMnO_4 + 5H_2C_2O_4 + K_2CO_3 = K_3[Mn(C_2O_4)_3] + 5CO_2\uparrow + 5H_2O$$

Согласно другому методу синтеза оксогидроксид марганца(III) растворяют в растворе, содержащем щавелевую кислоту и оксалат калия*:

$$2MnOOH + 3H_2C_2O_4 + 3K_2C_2O_4 = 2K_3[Mn(C_2O_4)_3] + 4H_2O$$

Выделяющиеся при охлаждении красно-фиолетовые кристаллы $K_3[Mn(C_2O_4)_3] \cdot 3H_2O$ настолько чувствительны к свету, что все работы с ними, включая синтез, следует проводить в темноте. На свету или при нагревании до 85 °C происходит внутримолекулярная окислительно-восстановительная реакция

$$2K_3[Mn(C_2O_4)_3] \cdot 2H_2O \xrightarrow{h\nu} 2K[Mn(C_2O_4)_2] + K_2C_2O_4 + 2CO_2 + 4H_2O$$

Образующаяся при этом соль выдерживает нагревание до 400 °C, а при более высокой температуре разлагается на MnO, $K_2C_2O_4$, CO и CO_2.

Водные растворы *трис*-(оксалато)манганата(III) даже в отсутствие света становятся желтыми вследствие реакции замещения

$$K_3[Mn(C_2O_4)_3] + 2H_2O \rightleftarrows K[Mn(C_2O_4)_2(H_2O)_2] + K_2C_2O_4$$

Ион $[Mn(C_2O_4)_2(H_2O)_2]^-$ существует в виде двух изомеров: зеленого (*цис*-) и желтого (*транс*-)**. В растворе преобладает *транс*-изомер, который может быть выделен в твердом виде. При длительном стоянии раствор темнеет, наблюдается выпадение осадка MnC_2O_4 и выделение CO_2.

Ацетилацетонат марганца(III) $Mn(acac)_3$ получают взаимодействием ацетилацетона с крепким водным раствором перманганата калия. Комплекс, выделяющийся в виде коричневого осадка, очищают сублимацией. Он построен из октаэдрических молекул.

Темно-красный гексацианоманганат(III) $K_3[Mn(CN)_6]$ образуется при продувании воздуха через водный раствор соли марганца(II), в который добавлен избыток цианистого калия, при окислении гексацианоманганата(II) перманганатом калия или при растворении карбоната марганца в водном растворе цианида под действием пероксида водорода:

$$2MnCO_3 + 12KCN + H_2O_2 = 2K_3[Mn(CN)_6] + 2K_2CO_3 + 2KOH$$

Это вещество является редким примером низкоспинового комплекса марганца(III). Интересно, что в отличие от большинства других гексацианометаллатов он лабилен и поэтому легко разлагается водой до MnOOH. При действии на гексацианокомплекс раствором хлорной кислоты выделяется осадок $Mn(CN)_3$, который представляет собой гексацианоманганат(IV) марганца(II) $Mn^{II}[Mn^{IV}(CN)_6]$*** (рис. 5.24). Это служит еще одним доказательством неустойчивости соединений марганца(III) к диспропорционированию. В структуре этого соединения атомы марганца(IV) и марганца(II) соединены мостиковыми цианидными группами таким образом, что ион Mn^{4+} (t_{2g}^3) оказывается в окружении атомов азота, а ион Mn^{2+} (t_{2g}^5) — атомов углерода.

---

* *Bhattacharjee M. N., Chaudhuri M. K., Dutta Purkayastha R. N.* // Inorg. Chem. — 1985. — V. 24. — P. 447.

** *Levason W., McAuliffe C. A.* // Coord. Chem. Rev. — 1972. — V. 7. — P. 353.

*** *Ziegler B., Witzel M., Schwarten M., Babel D.* // Z. Naturforsch. Teil. B. — 1999. — Bd. 54. — S. 870.

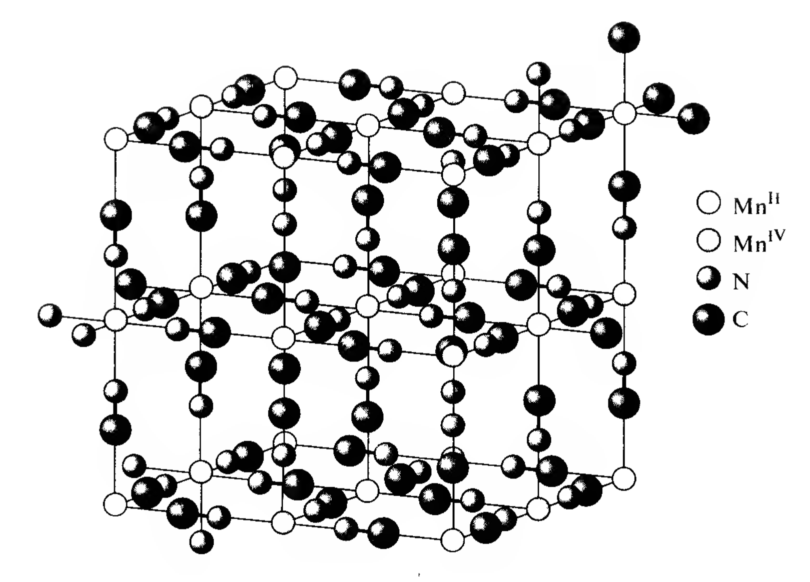


Рис. 5.24. Строение комплекса $Mn^{II}[Mn^{IV}(CN)_6]$

Для марганца(III) известны также многоядерные комплексы, в которых роль мостиковых лигандов выполняют атомы кислорода. Примером служит желто-коричневый биядерный цианокомплекс $K_7[Mn_2O(CN)_{10}](CN)$, образующийся в качестве побочного продукта при получении гексацианоманганата(III)*.

Основный ацетат марганца(III), долгое время считавшийся «дигидратом $Mn(CH_3COO)_3 \cdot 2H_2O$», на самом деле представляет собой трехъядерный оксокомплекс** $[Mn_3O(CH_3COO)_6(H_2O)_6]^+(CH_3COO)^-$, построенный аналогично оксоацетатам трехвалентных металлов: алюминия (см. т. 2, с. 100), ванадия (см. т. 3, кн. 1, с. 126), хрома (см. т. 3, кн. 1, с. 198). Коричневые с шелковистым блеском кристаллы этой соли получают окислением ацетата марганца(II) перманганатом в ледяной уксусной кислоте:

$$3KMnO_4 + 12Mn(CH_3COO)_2 + 14CH_3COOH + 23H_2O =$$

$$= 5Mn_3O(CH_3COO)_7(H_2O)_6 + 3CH_3COOK$$

Безводная соль, образующаяся в виде коричневого порошка при взаимодействии нитрата марганца(II) с уксусным ангидридом:

$$6Mn(NO_3)_2 + 8(CH_3CO)_2O + H_2O =$$

$$= 2Mn_3O(CH_3COO)_7 + 12NO_2 + {}^3/_2O_2 + 2CH_3COOH$$

по-видимому, также содержит трехъядерные фрагменты $[Mn_3O(CH_3COO)_6(H_2O)_6]^+$, связанные друг с другом ацетатными мостиками. Оба вещества устойчивы при хранении в отсутствие влаги, но в воде необратимо гидролизуются. Их часто используют в лабораторной практике для синтеза других соединений марганца(III) по реакциям обмена.

---

* *Ziolo R. F., Stanford R. H., Rossman G. R., Gray H. B.* // J. Amer. Chem. Soc. — 1974. — V. 96. — P. 7910.

** *Raston C. L., White A. H., Willis A. C., Murray K. S.* // J. Chem. Soc. Dalton Trans. — 1974. — P. 1793.

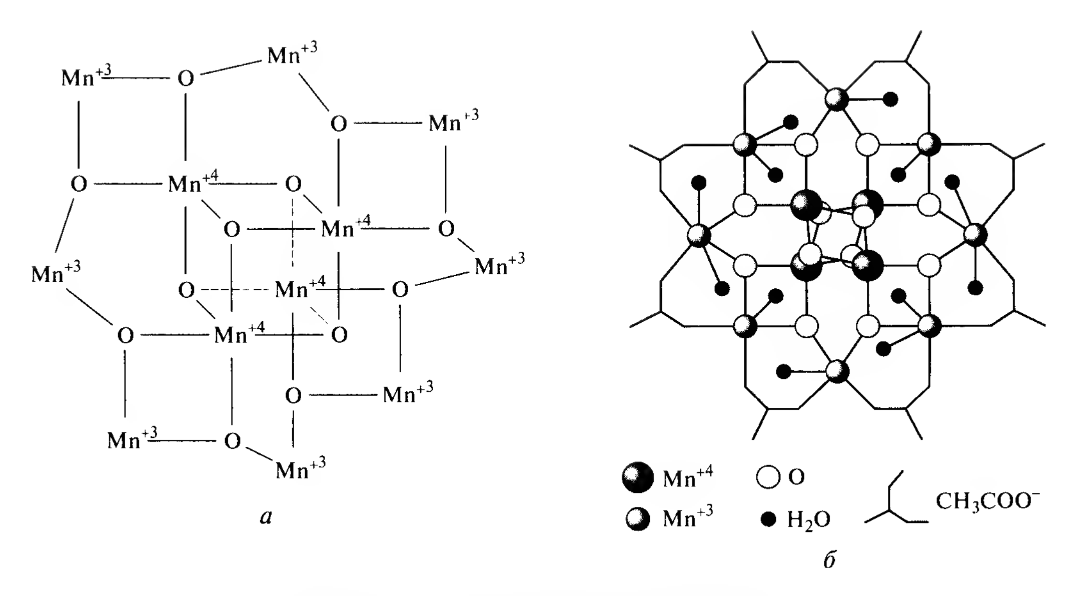


Рис. 5.25. Ацетат $Mn_{12}O_{12}(CH_3COO)_{16}(H_2O)_4$:

а — схема остова молекулы; *б* — пространственная структура

Еще более сложное строение имеют карбоксилатные комплексы марганца со смешанными степенями окисления. Например, темно-красные кристаллы соединения $Mn_{12}O_{12}(CH_3COO)_{16}(H_2O)_4$, впервые полученные как примесь к «дигидрату» при использовании избытка перманганата калия*, можно представить в форме центрального куба $[Mn_4^{IV}O_4]$, построенного из четырех атомов марганца(IV) и четырех атомов кислорода, к которому присоединены 16 μ_2-мостиковых ацетатных групп и 12 μ_3-мостиковых атомов кислорода. Из двенадцати атомов марганца четыре центральных имеют степень окисления +4, а восемь остальных +3 (рис. 5.25). Часть ионов Mn^{3+} в структуре комплекса может быть замещена на ионы Fe^{3+} до состава $[Mn_8Fe_4O_{12}(CH_3COO)_{16}(H_2O)_4]$. Благодаря обменному взаимодействию между атомами металла, входящими в состав молекулы, их магнитные моменты суммируются и действуют как единый «суперспин». Остов молекулы состоит только из атомов металла и кислорода, т. е. фактически представляет собой зародыш структуры оксида, рост которого был остановлен ацетатными группами. Неудивительно, что такие соединения представляют собой перспективные молекулярные магнитные материалы**.

Все соединения марганца(III), особенно образованные лигандами слабого поля и хорошо растворимые в воде, являются сильными окислителями. Они окисляют сероводород до серы, выделяют иод из иодида калия:

$$Mn_2(SO_4)_3 + 2KI = 2MnSO_4 + I_2 + K_2SO_4$$

Только сильные окислители в щелочной среде переводят их в манганаты(VI).

---

* *Boyd P. D. W., Li Q., Vincent J. B. et al.* // J. Amer. Chem. Soc. — 1988. — V. 110. — P. 8537; *McKee V.* // Adv. Inorg. Chem. — 1994. — V. 40. — P. 323; *Perlepes S. P., Blackman A. G., Huffman J. C., Christou G.* // Inorg. Chem. — 1991. — V. 30. — P. 1665; *Sessoli R., Tsai H.-L., Schake A. R. et al.* // J. Amer. Chem. Soc. — 1993. — V. 115. — P. 1804. Для получения комплекса к раствору ацетата марганца(II) в 60%-й CH_3COOH добавляют $KMnO_4$, медленно нагревают до 50 °C и оставляют на воздухе. Через 2 сут выпадают кристаллы.

** *Sessoli R., Gatteschi D., Caneschi A., Novak M. A.* // Nature. — 1993. — V. 365. — P. 141; *Rumberger E. M., Shah S. J., Beedle C. C. et al.* // Inorg. Chem. — 2005. — V. 44. — P. 2742.

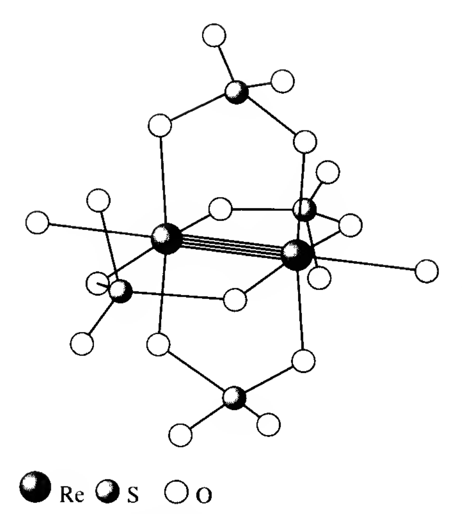


Рис. 5.26. Строение аниона $[Re_2(SO_4)_4(H_2O)_2]^{2-}$

Соединения технеция(III) и рения(III). Химия технеция и рения в низших степенях окисления сильно отличается от химии марганца наличием большого числа соединений со связью металл—металл и практически полным отсутствием простых катионных форм. Гидратированные оксиды, по составу приближающиеся к дигидратам, получают гидролизом галогенидов в отсутствие кислорода воздуха. Гидратированный оксид рения(III) постепенно разлагает воду с выделением водорода, а при попытке обезвоживания диспропорционирует.

Химия технеция(III) и рения(III) представлена в основном галогенидами и комплексными соединениями. Подобно марганцу эти металлы образуют октаэдрические комплексы. Обычно их получают восстановлением пертехнетатов и перренатов. Наиболее устойчивы комплексы с π-акцепторными лигандами, например фосфинами.

Исходным веществом для синтеза разнообразных комплексных соединений рения служит аддукт оксохлорида с трифенилфосфином (PPh_3), образующийся в виде желтых призматических кристаллов при кипячении рениевого ангидрида или перрената калия с соляной кислотой и трифенилфосфином в водно-спиртовом растворе:

$$2KReO_4 + 8HCl + 6PPh_3 = 2ReOCl_3(PPh_3)_2 + 2PPh_3O + 2KCl + 4H_2O$$

При взаимодействии его с первичными аминами образуются иминокомплексы, с фенилгидразоном — хелат, а с уксусным ангидридом — биядерный ацетат, построенный аналогично ацетату хрома(II) $Cr_2(CH_3COO)_4(H_2O)_2$, но содержащий вместо воды координированные атомы хлора:

$$KReO_4 \xrightarrow{HCl,\ PPh_3} ReOCl_3(PPh_3)_2$$

$$ReOCl_3(PPh_3)_2 \xrightarrow{(CH_3CO)_2O} Re_2(CH_3COO)_4Cl_2$$

$$ReOCl_3(PPh_3)_2 \xrightarrow{RNH_2} R{-}N{=}ReCl_3(PPh_3)_2$$

$$ReOCl_3(PPh_3)_2 \xrightarrow{PPh_2R,\ HCl} mer\text{-}Re(PPh_2R)_3Cl_3$$

$$ReOCl_3(PPh_3)_2 \xrightarrow{Ph{-}C(O){-}NHNH_2} (PPh_3)_2Cl_2Re\text{(хелат: }N{=}N{-}C(Ph){=}O\text{)}$$

Аналогичное строение имеет биядерный анион, обнаруженный в двойном сульфате рения(III)-аммония $(NH_4)_2[Re_2(SO_4)_4(H_2O)_2]$ (рис. 5.26)*. Эта соль образуется при растворении димерного трихлоромоноформиаторената(III) аммония в H_2SO_4. Димер-

* *Козьмин П.А., Ларина Т.Б., Суражская М.Д. и др.* // Коорд. химия. — 1980. — Т. 6. — С. 1264.

ные анионы содержат четверную связь Re—Re (0,2217 нм) и соединены мостиковыми сульфатными группами (Re—O 0,202 нм).

Некоторые комплексы способны сохранять состав и строение координационной сферы при окислительно-восстановительных превращениях. Это используют в синтезе. Например, роданотехнетаты(III) $[Tc(NCS)_6]^{3-}$ получают восстановлением $[Tc(NCS)_6]^{2-}$ гидразином. Кроме октаэдрических известны комплексы с другими координационными числами: например, 7-координированный $[M(CN)_7]^{4-}$.

Многие комплексы Tc(III) и Re(III) легко окисляются до высших степеней окисления. Кластеры, подобные описанному выше ацетату рения(III), обладают повышенной устойчивостью благодаря кратной связи металл—металл.

Соединения элементов в степени окисления +4

Соединения марганца(IV). Степень окисления +4 для марганца представлена сравнительно небольшим числом соединений, преимущественно комплексных. Стабилизации Mn(IV) способствуют сильноэлектроотрицательные анионы, такие как F^-, O^{2-}, полидентатные анионы, содержащие элементы в высших степенях окисления (например, периодаты), либо объемные изополианионы ванадия, ниобия, молибдена, вольфрама, образующие с марганцем гетерополисоединения. Наличие у марганца(IV) трех *d*-электронов (Mn^{+4} изоэлектронен Cr^{+3}) обусловливает инертность его соединений, что приводит к их кинетической стабильности. По этой же причине синтез комплексов марганца(IV) лишь в редких случаях удается провести по обменным реакциям; как правило, для этого требуются окислительно-восстановительные превращения. Большинство комплексов октаэдрические и имеют чисто спиновый магнитный момент 3,87 м. Б., что соответствует трем неспаренным электронам.

Наиболее устойчивое соединение марганца(IV) — это диоксид MnO_2, описанный выше. Образуемые им гидраты, например $MnO_2 \cdot {}^1\!/_2H_2O$, встречающийся в природе в виде минерала тодорокита, легко теряют воду и по причине химической инертности не вступают в обменные реакции с кислотами и основаниями. О его амфотерности можно судить косвенно по наличию как катионных, так и анионных форм.

Ионы гексааквамарганца(IV) $[Mn(H_2O)_6]^{4+}$, подобно другим четырехзарядным гексааквакатионам 3*d*-металлов, в водных растворах неустойчивы вследствие необратимого гидролиза и высокой окислительной активности. Однако об их окраске можно судить по другим соединениям, содержащим марганец(IV) в октаэдрическом поле, образованном атомами кислорода. Примерами служат периодат — продукт реакции сульфата марганца(II) с подкисленным раствором тригидропериодата натрия:

$$MnSO_4 + 2Na_2H_3IO_6 = NaMnIO_6\downarrow + NaIO_3 + Na_2SO_4 + 3H_2O$$

либо 9-молибдоманганат(IV) аммония $(NH_4)_6MnMo_9O_{32} \cdot 6H_2O$, получаемый из гептамолибдата, перманганата калия и пероксида водорода (см. рис. 4.25, *д*):

$$18(NH_4)_6Mo_7O_{24} + 14KMnO_4 + 21H_2O_2 + 19H_2SO_4 + 44H_2O =$$
$$= 14(NH_4)_6(MnMo_9O_{32}) \cdot 6H_2O + 7K_2SO_4 + 21O_2\uparrow + 12(NH_4)_2SO_4$$

Оба эти вещества представляют собой оранжево-красные кристаллические порошки.

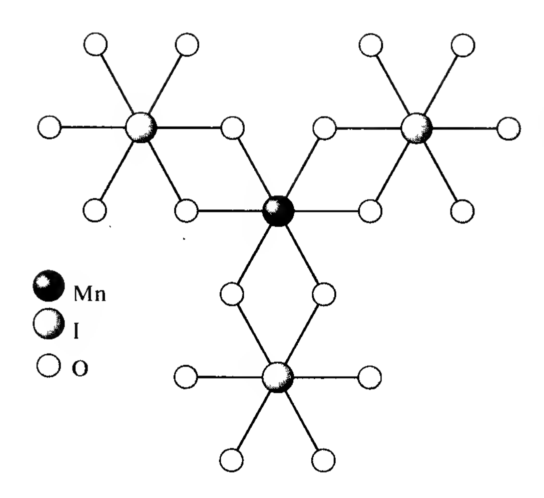


Рис. 5.27. Строение аниона в комплексе $Na_7Mn(HIO_6)_2(H_2IO_6) \cdot 18H_2O$ (атомы водорода не показаны)

При взаимодействии свежеосажденного гидратированного диоксида марганца с горячей 75%-й иодноватой кислотой из образующегося темно-коричневого раствора выпадает красный осадок комплексной кислоты $H_2Mn^{IV}(IO_3)_6 \cdot 2H_2O$. Получены ее соли $M_2Mn(IO_3)_6$ с щелочными металлами и аммонием*[1]. Известны и более сложные периодатные комплексы, например состава $Na_7Mn(HIO_6)_2(H_2IO_6) \cdot 18H_2O$*[2].

Во всех этих соединениях атом марганца расположен в центре правильного октаэдра $[MnO_6]$, образованного атомами кислорода иодат- или периодат-ионов, выступающих в роли хелатирующих лигандов (рис. 5.27).

Неорганические соли марганца(IV) крайне неустойчивы и мало изучены. Так, сульфат марганца(IV) $Mn(SO_4)_2$ выделяется в виде черных кристаллов из достаточно концентрированных сернокислых растворов сульфата марганца(II) при добавлении в них перманганата калия*[3]:

$$3MnSO_4 + 2KMnO_4 + 8H_2SO_4 = 5Mn(SO_4)_2 + K_2SO_4 + 8H_2O$$

Соль растворима в 70%-й серной кислоте с образованием темного раствора, но при разбавлении водой необратимо гидролизуется:

$$Mn(SO_4)_2 + 2H_2O = MnO_2\downarrow + 2H_2SO_4$$

Фосфат марганца(IV) известен только в виде комплексов $[Mn(PO_4)_2]^{2-}$, существующих при высоких концентрациях ортофосфорной кислоты. Любопытным исключением является мало растворимый в воде селенит марганца(IV) $Mn(SeO_3)_2$, оранжево-красные кристаллы которого образуются с высоким выходом при взаимодействии диоксида MnO_2 или перманганата калия с диоксидом селена в кипящей воде! Лишь при температуре 400 °C вещество разлагается на селенат марганца(II) и селенистый ангидрид.

Амфотерный характер гидратированного оксида марганца(IV) проявляется в способности образовывать оксо- и гидроксоанионы, называемые манганатами(IV), или манганитами. Так, при сплавлении пиролюзита с оксидом кальция получены соединения $CaMnO_3$, Ca_2MnO_4, $Ca_2Mn_3O_8$, $Ca_4Mn_3O_{10}$*[4] (рис. 5.28). Практически во всех манганитах атом марганца находится в октаэдрическом окружении, исключение составляет манганит бария Ba_3MnO_5, в структуре которого присутствуют тетраэдры $[MnO_4]$. При нагревании манганиты диспропорционируют:

$$2K_2MnO_3 \xrightarrow{500\,^\circ C} K_3MnO_4 + KMnO_2$$

---

*[1] *Мележик А. В., Павлов В. Л.* // Журн. неорган. химии. — 1975. — Т. 20. — С. 678.

*[2] *Levason W., Spicer M. D., Webster M.* // Inorg. Chem. — 1992. — V. 31. — P. 2575.

*[3] Руководство по препаративной неорганической химии / Под ред. Г. Брауэра. — М.: Изд-во иностр. лит., 1956. — С. 671.

*[4] *Poepplmeier K. R., Leonowicz M. E., Scanlon J. C. et al.* // J. Solid State Chem. — 1982. — V. 45. — P. 71; 1985. — V. 58. — P. 71.

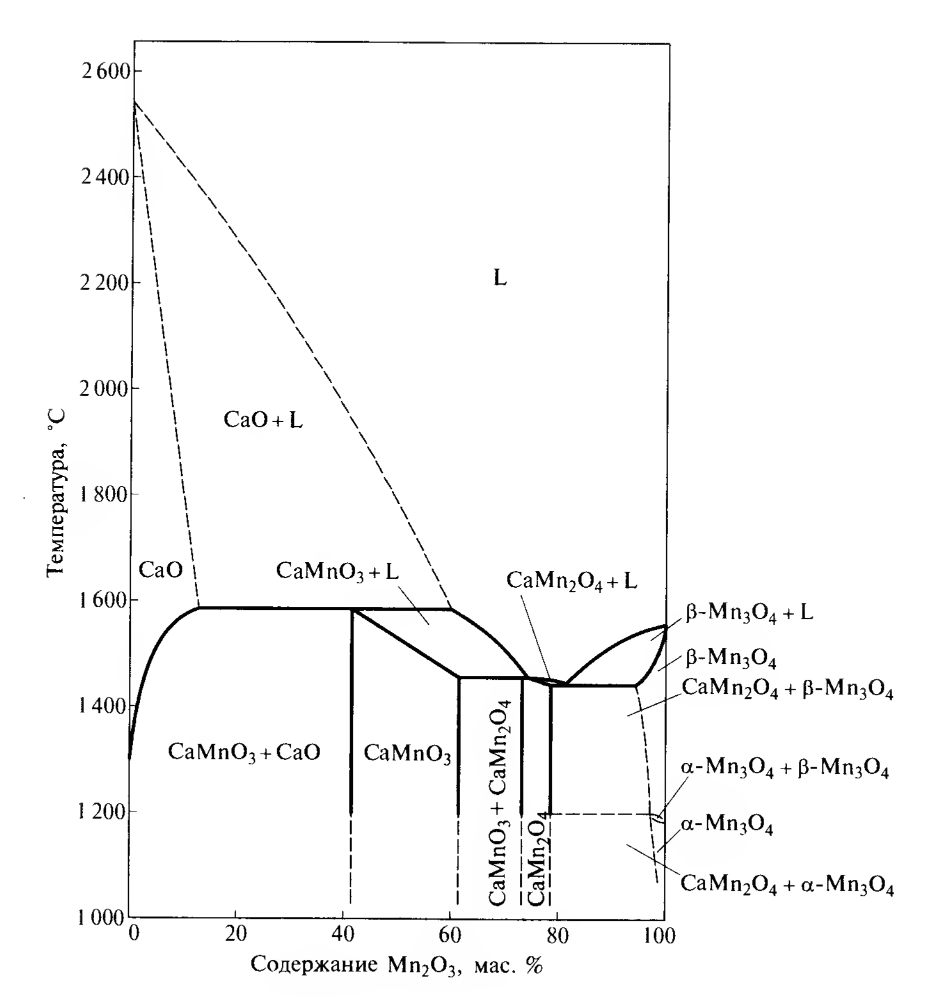


Рис. 5.28. Фазовая диаграмма системы $CaO - Mn_2O_3$ при температуре выше 1 000 °С

Гидроксоманганат(IV)-ион трудно получить в растворе, но он известен в природном минерале журавските $Ca_3[Mn(OH)_6](CO_3)(SO_4) \cdot 13H_2O$ ярко-желтого цвета.

Многие комплексные соединения Mn(IV) обладают сильными окислительными свойствами. Это неудивительно, так как для более высоких степеней окисления марганца комплексы нехарактерны.

Цианидный комплекс марганца(IV) $K_2[Mn(CN)_6]$ желтого цвета образуется при окислении гексацианоманганата(III) хлористым нитрозилом в диметилформамиде. Он является сильным окислителем, не устойчивым в водном растворе.

Некоторые двухзарядные катионы позволяют осадить комплексы $MMn(CN)_6$ (M = Zn, Cd), построенные аналогично ферроцианидам. Ацетилацетонат марганца(IV) известен только в форме неустойчивого катиона $[Mn(acac)_3]^+$, образующегося при электрохимическом окислении *трис*-(ацетилацетоната)марганца(III) в ацетонитриле.

Пероксосоединения марганца(IV)

В низших степенях окисления марганец не образует пероксидных соединений, однако пероксоманганаты(IV) известны*. Они играют важную роль в процессе фотосинтеза, являясь интермедиатами при окислении воды марганецсодержащим олигопротеином, а затем распадаясь с выделением кислорода. Марганец присутствует в фотосистеме II, где поглощение излучения обеспечивает энергию для окисления воды, выделения CO_2 и переноса электронов в фотосистему I. Здесь осуществляется восстановление никотинамиддинуклеотидфосфата. При этом окисление Mn(II) до Mn(III) и Mn(IV) протекает через образование гидроксо- и пероксокомплексов (рис. 5.29). Считается, что «окисляющие воду центры» фотосистемы II содержат по четыре атома марганца в виде плоских или кубановых кластеров, однако точное строение марганецсодержащего олигопротеинового комплекса неизвестно. В последние годы внимание привлекают пероксокомплексы марганца со многими модельными соединениями, имитирующими строение активных центров, а также с порфиринами и фталоцианинами**.

---

* Раньше диоксид марганца ошибочно называли «перекисью марганца» по аналогии с пероксидом бария, имеющим такой же состав. Такое название можно встретить в старой литературе.

** *Weighardt K.* // Angew. Chem. Int. Ed. — 1989. — V. 28. — P. 1153; *Yachandra V. K., Sauer K., Klein M. P.* // Chem. Rev. — 1996. — V. 96. — P. 2927.

Рис. 5.29. Предполагаемый механизм окисления воды активным центром марганецсодержащего олигопротеинового комплекса (показан на модельном соединении с лигандом 1,4,7-триметил-1,4,7-триазациклононаном)

Простейшие пероксосоединения марганца изучены гораздо хуже, так как долгое время не являлись предметом исследований. При действии манганата(VI) или соли марганца(II) на охлажденный раствор пероксида водорода в щелочной среде осаждается коричневый кристаллический пероксоманганат(IV) $K_3[Mn(OH)(O_2)_3]$, строение которого неизвестно*. Имеются сообщения о получении и других пероксокомплексов, например $K_2[Mn(H_2O)(O_2)_3]$, $K_4[Mn(O_2)_4]$. Все они неустойчивы и быстро распадаются, выделяя кислород и превращаясь в диоксид марганца. Каталитическое действие соединений марганца на разложение пероксида водорода также, очевидно, связано с образованием неустойчивых пероксидов.

---

* *Scholder R., Kolb A.* // Z. Anorg. Allg. Chem. — 1949. — Bd. 260. — S. 231.

Гетерополисоединения марганца(IV)

Благодаря электронной конфигурации d^3, не вызывающей искажения октаэдрического поля, марганец(IV), технеций(IV) и рений(IV) выступают в качестве гетероатомов в большом числе гетерополисоединений. Схема образования и взаимных переходов между разными типами гетерополиванадатоманганатов(IV) изображена на рис. 5.30. Общий способ их синтеза заключается в обработке нагретых смесей растворов KVO_3 и $MnSO_4$ персульфатами щелочных металлов или аммония при различных pH.

Выделены красные кристаллы гетерополиванадатоманганатов(IV) трех типов: 4-ванадатоманганаты(IV) $K_2MnV_4O_{13}\cdot 4H_2O$ и $(NH_4)_5HMn_3V_{12}O_{39}\cdot nH_2O$, 11-ванадатоманганаты(IV) $K_5MnV_{11}O_{32}\cdot nH_2O$ и $Cs_{4,5}H_{0,5}MnV_{11}O_{32}\cdot 7H_2O$, 13-ванадатоманганаты(IV) $K_7MnV_{13}O_{38}\cdot 18H_2O$ и $Na_7MnV_{13}O_{38}\cdot 29H_2O$. Изменение соотношений реагентов и кислотности растворов приводит к взаимным переходам этих соединений (см. рис. 5.30). При подщелачивании гетерополианионы разрушаются.

Продуктами взаимодействия ниобатов с ацетатом натрия и пероксидом водорода в щелочной среде являются гетерополи-12-ниобоманганаты(IV). В соединении $Na_{12}MnNb_{12}O_{38}\cdot 50H_2O$ анион $[MnNb_{12}O_{38}]^{12-}$ построен из центрального октаэдра $[MnO_6]$, окруженного двумя группами $[Nb_6O_{19}]$, составленными из октаэдров $[NbO_6]$ (рис. 5.31). Среднее расстояние Mn—O (0,187 нм) точно такое же, как в периодате $NaMnIO_6$.

$HMn_3V_{12}O_{39}^{5-}$ —(OH^-, t)→ MnO_2, VO_3^-
$HMn_3V_{12}O_{39}^{5-}$ —(pH < 2)→ Mn^{II}, MnO_4^-, V_2O_5
Mn^{II}, V^V, $S_2O_8^{2-}$ —(pH 2—3)→ $HMn_3V_{12}O_{39}^{5-}$
Mn^{II}, V^V, $S_2O_8^{2-}$ —(pH < 2)→ Mn^{II}, MnO_4^-, V_2O_5
Mn^{II}, V^V, $S_2O_8^{2-}$ —(pH 3—5)→ $MnV_{13}O_{38}^{7-}$
Mn^{II}, V^V, $S_2O_8^{2-}$ —(pH 2—3)→ $MnV_{11}O_{32}^{5-}$
$MnV_{13}O_{38}^{7-}$ —($+Mn^{II}$, $S_2O_8^{2-}$)→ $HMn_3V_{12}O_{39}^{5-}$
$MnV_{11}O_{32}^{5-}$ —(pH 3—6)→ $MnV_{13}O_{38}^{7-}$; $MnV_{13}O_{38}^{7-}$ —(pH 2—3 ($-V_2O_5$))→ $MnV_{11}O_{32}^{5-}$
$MnV_{11}O_{32}^{5-}$ —(pH < 2)→ Mn^{II}, MnO_4^-, V_2O_5
$MnV_{13}O_{38}^{7-}$ —(I^-, VO^{2+}, $[Fe(CN)_6]^{4-}$)→ $MnV_{13}O_{38}^{8-}$
$MnV_{13}O_{38}^{8-}$ —(OH^-, t)→ MnO_2, VO_3^-

Рис. 5.30. Схема взаимных переходов гетерополиванадатоманганатов(IV)

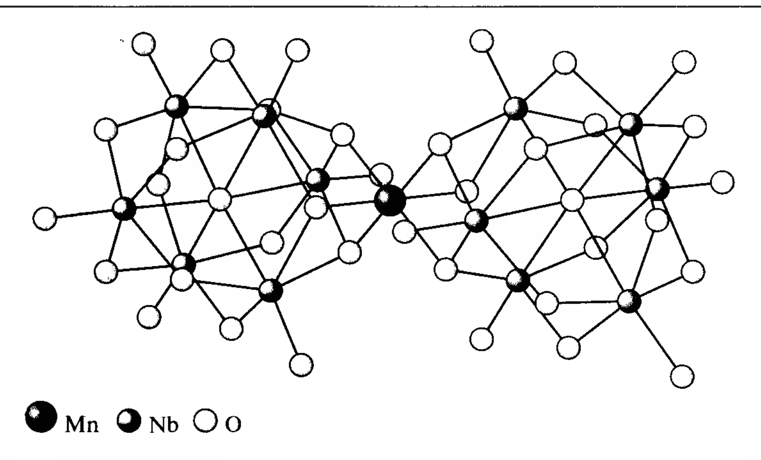


Рис. 5.31. Строение аниона $[MnNb_{12}O_{38}]^{12-}$ в $Na_{12}MnNb_{12}O_{38} \cdot 50H_2O$

При реакциях кипящих растворов парамолибдатов, паравольфраматов или мономерных вольфраматов с $MnSO_4$ и окислителями (персульфатом или пероксидом водорода) образуются несколько типов гетерополисоединений, кислот или их солей. Свободная кислота $H_6MnMo_9O_{32}$ известна только в растворе, однако выделены ее кристаллические соли с щелочными металлами, 9-молибдоманганаты(IV), например $(NH_4)_6MnMo_9O_{32} \cdot nH_2O$. При кипячении растворов Na_2MoO_4 и $NaMnO_4$ с соляной кислотой образуется желтый раствор, из которого введением избытка хлорида аммония осаждают желтые кристаллы 12-молибдоманганата(IV) $(NH_4)_3HMnMo_{12}O_{40}$. Аналогично получены 12-вольфрамоманганаты(IV), например $K_4MnW_{12}O_{40} \cdot 20H_2O$.

Описаны и другие типы гетерополисоединений, в частности пентавольфрамоманганаты(IV) $Na_6MnW_5O_{20} \cdot 18H_2O$.

При повышении pH растворов соединения полностью разрушаются с осаждением диоксида MnO_2 и образованием растворимых молибдатов.

Для марганца характерно образование полиядерных комплексов, в состав которых одновременно входят несколько атомов металла. Такие соединения обычно стабилизируют оксо- и ацетатными мостиками, а также ди- и полиаминами. Простейший биядерный оксалатный комплекс получают аналогично *трис*-комплексу марганца(III), но при другом соотношении реагентов*:

$$2KMnO_4 + 6H_2C_2O_4 + K_2C_2O_4 = K_4[Mn_2O_2(C_2O_4)_4] + 6CO_2\uparrow + 6H_2O$$

Выделяющиеся зеленые кристаллы тетрагидрата $K_4[Mn_2O_2(C_2O_4)_4] \cdot 4H_2O$ устойчивы при пониженной температуре в темноте в течение недели (рис. 5.32).

Соединения технеция(IV) и рения(IV). Черно-коричневые гидратированные диоксиды технеция $TcO_2 \cdot 2H_2O$ и рения $ReO_2 \cdot 2H_2O$ осаждаются при восстановлении водных растворов пертехнетатов и перренатов водородом в момент выделения, солями олова(II) или электрическим током. Они не имеют постоянного состава и в водных растворах не проявляют ярко выраженных кислот-

* *Yoshino Y., Taminaga I., Kokiso M., Uehiro T.* // Bull. Chem. Soc. Japan. — 1974. — V. 47. — P. 2787.

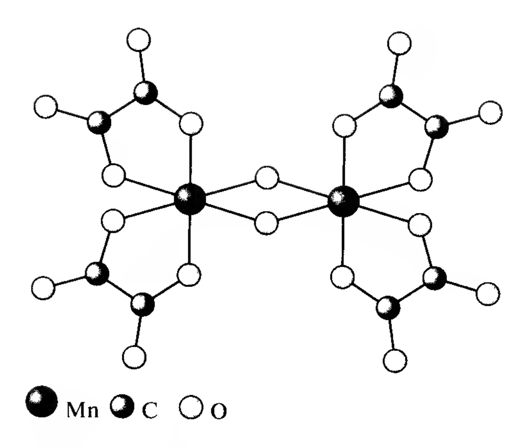


Рис. 5.32. Строение аниона $[Mn_2O_2(C_2O_4)_4]^{4-}$

но-оснóвных свойств. Дегидратацией в вакууме при температуре 250—300 °С их переводят в диоксиды. Другим методом синтеза служит гидролиз хлоридных комплексов $K_2[TcCl_6]$, $K_2[ReCl_6]$:

$$K_2[TcCl_6] + 4H_2O = TcO_2 \cdot 2H_2O\downarrow + 2KCl + 4HCl$$

осуществляемый при кипячении в инертной атмосфере, а для диоксида рения — также гидролиз высших хлоридов $ReCl_4$ и $ReCl_5$:

$$3ReCl_5 + 12H_2O = 2ReO_2 \cdot 2H_2O\downarrow + HReO_4 + 15HCl$$

При обработке дигидрата $TcO_2 \cdot 2H_2O$ концентрированными растворами щелочей образуются оранжевые растворы, содержащие гидроксокомплексы $[Tc(OH)_6]^{2-}$:

$$TcO_2 \cdot 2H_2O + 2KOH = K_2[Tc(OH)_6]$$

Они легко окисляются в пертехнетаты пероксидом водорода, бромной водой, солями церия(IV). Диоксид рения ReO_2 устойчив к действию растворов щелочей, но при сплавлении в вакууме реагирует с ними. В продуктах реакции найдены коричневые рениты, например Li_2ReO_3*. Если сплавление проводить на воздухе, образуются перренаты. По сравнению с диоксидом марганца гидратированные оксиды технеция(IV) и рения(IV) гораздо более слабые окислители, о чем свидетельствует их взаимодействие с соляной кислотой, приводящее к хлоридным комплексам $H_2[MCl_6]$ (см. подразд. 5.5). Восстановительные свойства диоксидов технеция и рения выражены значительно сильнее, чем MnO_2: сильные окислители (HNO_3, $KMnO_4$, H_2O_2, $HClO_3$) переводят их в анионы технециевой и рениевой кислот:

$$MnO_4^- + 4H^+ + 3e^- \rightarrow MnO_2 + 2H_2O;\ E^\circ = 1{,}70\ В;$$

$$TcO_4^- + 4H^+ + 3e^- \rightarrow TcO_2 + 2H_2O;\ E^\circ = 0{,}74\ В;$$

$$ReO_4^- + 4H^+ + 3e^- \rightarrow ReO_2 + 2H_2O;\ E^\circ = 0{,}51\ В.$$

---

* *Cava R.J., Santoro A., Murphy D.W. et al.* // J. Solid State Chem. — 1982. — V. 42. — P. 251.

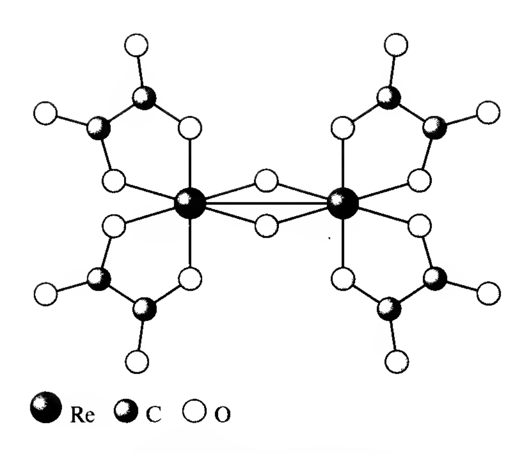


Рис. 5.33. Строение аниона $[Re_2O_2(C_2O_4)_4]^{4-}$

Для химии технеция(IV) и рения(IV) практически не характерно наличие катионных форм, поэтому простые соли этих металлов, несмотря на устойчивость этой степени окисления как к окислению, так и к восстановлению, неизвестны. Большинство изученных соединений представляют собой комплексы, например $[ReCl_6]^{2-}$, $[Tc(NCS)_6]^{2-}$. В хелатах $Re_2Cl_4(acac)_4$ и $K_4[Re_2O_2(C_2O_4)_4]$ два атома металла соединены между собой двумя оксомостиками и связью металл—металл (рис. 5.33)*. Поэтому здесь расстояние Re—Re (0,236 нм) оказывается короче, чем в металлическом рении (0,274 нм). Комплексные соединения рения, как правило, более устойчивы к гидролизу, окислению, разложению, чем аналогичные соединения технеция.

Дисульфид рения

Дисульфид рения ReS_2 представляет собой черный порошок, устойчивый на воздухе, не растворимый в воде, растворах щелочей, сульфидов щелочных металлов, соляной и серной кислотах. Он начинает образовываться из простых веществ уже при комнатной температуре, но реакция завершается при нагревании до 1 000 °С. Из других способов синтеза дисульфида можно указать восстановление высшего сульфида в токе водорода уже при комнатной температуре, сплавление перрената $KReO_4$ с серой и содой, нагревание оксидов ReO_3 или ReO_2 с серой или в атмосфере H_2S. В структуре ReS_2 атомы металла расположены между плотно упакованными слоями из атомов серы (рис. 5.34)*. Дисульфид рения при комнатной температуре устойчив на воздухе, выше 300 °С сгорает, выделяя оксиды рения и серы. Его нагревание до 1 000 °С без доступа воздуха приводит к образованию металла, содержащего примесь серы. Такой же продукт образуется при восстановлении дисульфида водородом при 700 °С. Горячая азотная кислота окисляет ReS_2 до рениевой кислоты. Известен также дисульфид технеция, полученный из высшего сульфида нагреванием с серой при 1 000 °С, или термолизом.

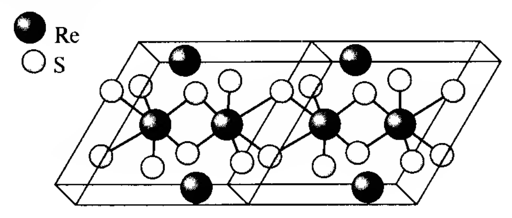


Рис. 5.34. Строение дисульфида ReS_2

* *Murray H. H., Kelty S. P., Chianelli R. R., Day C. S.* // Inorg.Chem. — 1994. — V. 33. — P. 4418.

* *Lis I.* // Acta Cryst. B. — 1975. — V. 31. — P. 1594.

Соединения элементов в степенях окисления +5, +6, +7

Химия кислородных соединений элементов в высоких степенях окисления наиболее разнообразна у технеция и рения, а для марганца она представлена тетраоксоманганат-ионами MnO_4^{n-}, свойства которых зависят от степени окисления атома марганца. Манганаты(V) (K_3MnO_4) исторически называют гипоманганатами, манганаты(VI) (K_2MnO_4) — манганатами, а манганаты(VII) ($KMnO_4$) — перманганатами. Согласно диаграмме вольт-эквивалент — степень окисления (см. рис. 5.2) и значениям стандартных электродных потенциалов перманганаты устойчивы в кислых, нейтральных и слабощелочных средах, а гипоманганаты и манганаты — в сильнощелочных. Это необходимо учитывать при их синтезе. Ионы MnO_4^{n-} представляют собой правильные тетраэдры со значительной долей π-связывания, заключающегося в перекрывании заполненных p-орбиталей атомов кислорода со сходными по симметрии d-орбиталями марганца. Степень π-связывания, а следовательно, и кратность связи Mn—O возрастают по мере повышения степени окисления марганца, что приводит к уменьшению длины связи Mn—O от 0,171 нм в MnO_4^{3-} до 0,166 нм в MnO_4^{2-} и 0,163 нм в MnO_4^-. Яркая окраска оксоманганатов зависит от степени окисления: гипоманганаты — синие, манганаты — зеленые, перманганаты — фиолетовые. Хотя в ионах MnO_4^{3-} и MnO_4^{2-} содержатся неспаренные электроны, окраска всех трех типов оксоманганатов обусловлена не d—d-переходами, а интенсивной полосой переноса заряда. Перманганаты щелочных металлов изоморфны перхлоратам, манганаты — сульфатам и хроматам, а гипоманганаты — ортофосфатам и ванадатам. Эти соли можно использовать в качестве матриц для стабилизации неустойчивых ионов.

Соединения марганца(V). Гипоманганаты присутствуют в продуктах высокотемпературного термического разложения перманганатов или манганатов:

$$3K_2MnO_4 \xrightarrow{500-850\,^\circ C} 2K_3MnO_4 + MnO_2 + O_2\uparrow$$

а также окисления пиролюзита кислородом в сильнощелочной среде:

$$2MnO_2 + 6KOH + {}^1\!/_2O_2 \xrightarrow{300\,^\circ C} 2K_3MnO_4 + 3H_2O$$

Полученные таким образом соли представляют собой сине-зеленые кристаллические порошки, устойчивые только в отсутствие следов влаги из-за легкости диспропорционирования:

$$2MnO_4^{3-} + 2H_2O = MnO_4^{2-} + MnO_2 + 4OH^-$$

На сухом воздухе гипоманганаты выдерживают нагревание до 900 °C. В растворе их удается стабилизировать только на холоду и в сильнощелочной среде (константа скорости реакции диспропорционирования составляет 6,9 л/(моль·с) в 3 М растворе KOH и $>10^4$ л/(моль·с) при pH 12 и температуре 20 °C). Например, гипоманганат K_3MnO_4 при температуре −15 °C растворяется в холодном 40%-м гидроксиде калия, образуя ярко-синий раствор, из которого могут быть выделены кристаллогидраты голубого цвета. Однако уже при 0 °C эти растворы подвергаются диспропорционированию. Небесно-голубые кристаллы соли $Na_3MnO_4 \cdot 0{,}25NaOH \cdot 12H_2O$, синтез которой приведен во многих практических руководствах:

$$2KMnO_4 + 2Na_2SO_3 + 4NaOH = 2Na_3MnO_4 + Na_2SO_4 + K_2SO_4 + 2H_2O$$

несмотря на частичную стабилизацию гидроксид-ионами, разлагаются в течение нескольких часов.

Неустойчивые голубые растворы, содержащие, по-видимому, гипоманганат-ионы в протонированной форме $HMnO_4^{2-}$, удается получить при восстановлении манганата калия в сильнощелочной среде (10 М КОН) пероксидом водорода или формиатом натрия*. При этом к охлажденному щелочному раствору манганата восстановитель надо добавлять по каплям. Удобным способом увидеть красивую ярко-голубую окраску гипоманганата является восстановление перманганата в расплавленной щелочи. Этот способ, разработанный одним из авторов книги, до сих пор не описан в литературе, поэтому приводим методику эксперимента. В сухую пробирку помещают 8—10 гранул твердого гидроксида калия, добавляют к ним одну каплю раствора перманганата калия и нагревают пробирку на пламени. Сначала расплав становится изумрудно-зеленым вследствие образования манганата, а при дальнейшем нагревании — ярко-голубым. При охлаждении он затвердевает, сохраняя окраску. Гипоманганат-ионы оказываются стабилизированными в матрице твердой щелочи.

Разложение безводных гипоманганатов протекает лишь при высоких температурах, и его направление зависит от природы катиона. Так, натриевая соль при температуре выше 1 250 °С вследствие выделения летучего оксида натрия отщепляет кислород, превращаясь в MnO. Калийная соль при разложении дает оксоманганаты(III) или смешанную фазу $K_2Mn_4O_{7,8}$, в которой марганец находится в двух степенях окисления. Во влажном воздухе при температуре 250 °С K_3MnO_4 окисляется:

$$2K_3MnO_4 + {}^1\!/_2O_2 + H_2O \overset{t}{=} 2K_2MnO_4 + 2KOH$$

Оксоманганат(V) лития Li_3MnO_4, получаемый в токе кислорода по реакции

$$LiMnO_4 + 2LiOH \xrightarrow{120\,°C} Li_3MnO_4 + H_2O + {}^1\!/_2O_2\uparrow$$

при мольном соотношении перманганата калия и гидроксида лития, взятого в форме моногидрата, 1,0 : 3,1, термически менее устойчив, чем калийная и натриевая соли.

Соединения марганца(VI). Впервые манганаты(VI) приготовил И. Глаубер в 1659 г. при растворении пиролюзита в расплавленной селитре. Эти вещества представляют собой темно-зеленые, почти черные кристаллы, растворимые в растворах щелочей с образованием изумрудно-зеленых растворов. Магнитный момент составляет 1,78—1,84 м. Б., что соответствует одному неспаренному электрону d^1. В нейтральных и слабокислых растворах манганаты легко диспропорционируют:

$$3K_2MnO_4 + 2H_2O = 2KMnO_4 + MnO_2\downarrow + 4KOH$$

о чем судят по выпадению темно-коричневого осадка диоксида и появлению малинового окрашивания раствора. Для ускорения процесса обычно через раствор пропускают углекислый газ:

$$3K_2MnO_4 + 2CO_2 = 2KMnO_4 + MnO_2\downarrow + 2K_2CO_3$$

или добавляют соль аммония:

$$3K_2MnO_4 + 4NH_4Cl = 2KMnO_4 + MnO_2\downarrow + 4NH_3 + 4KCl + 2H_2O$$

Среди манганатов наибольшее значение имеет калийная соль K_2MnO_4, служащая для производства перманганата $KMnO_4$. Ее синтезируют окислением

---

* *Rush J. D., Bielski B. H. J.* // Inorg. Chem. — 1995. — V. 34. — P. 5832; *Lee D.G., Chen T.* // J. Amer. Chem. Soc. — 1989. — V. 111. — P. 7535.

пиролюзита в присутствии кислорода в расплаве щелочи или в ее концентрированном растворе:

$$MnO_2 + 2KOH + ^1/_2O_2 \overset{t}{=} K_2MnO_4 + H_2O$$

В качестве окислителей используют также хлорат калия и нитрат калия или их смесь:

$$3MnO_2 + 6KOH + KClO_3 \overset{t}{=} 3K_2MnO_4 + KCl + 3H_2O$$

$$MnO_2 + 2KOH + KNO_3 \overset{t}{=} K_2MnO_4 + KNO_2 + H_2O$$

Окисление этими реагентами с заметной скоростью начинается при температуре 170 °С. Продукт извлекают водой, и прозрачный раствор кристаллизуют. При этом часть вещества теряется из-за диспропорционирования.

Процесс протекает в несколько стадий. Сначала реакция не сопровождается изменением степени окисления марганца:

$$MnO_2 + 2KOH = K_2MnO_3 + H_2O$$

Затем при расплавлении щелочи (380 °С) наступает быстрое окисление K_2MnO_3:

$$2K_2MnO_3 + 2KOH + ^1/_2O_2 = 2K_3MnO_4 + H_2O$$

Для проведения следующей стадии требуется понижение температуры ввиду более низкой термической устойчивости манганата по сравнению с гипоманганатом:

$$2K_3MnO_4 + H_2O + ^1/_2O_2 = 2K_2MnO_4 + 2KOH$$

Максимальный выход K_2MnO_4 достигается при температуре 190—210 °С. Помимо манганита и гипоманганата в качестве промежуточных продуктов зафиксированы $K_2Mn_8O_{16}$, $K_2Mn_4O_8$ и $K_2Mn_2O_4$. При синтезе манганата из пиролюзита в жидкой фазе процесс проводят в 40%-м растворе KOH при температуре 150—160 °С и давлении кислорода 100 атм. Продукт кристаллизуют и промывают 60%-м раствором гидроксида калия при температуре 100 °С.

В электрохимическом методе синтеза пиролюзит используют в качестве анода. Катодом служит железная трубка, электролиз проводят в 90%-м KOH при температуре 200 °С. На ряде производств анодному окислению подвергают металлический марганец без примеси железа, при этом образуется смесь перманганата и манганата с выходом 80 %. Повышая температуру процесса и концентрацию щелочи, удается увеличить количество манганата.

В качестве окислителей при синтезе манганатов могут быть использованы пероксиды и азиды:

$$BaO_2 + MnO_2 \overset{t}{=} BaMnO_4$$

$$4MnO_2 + KN_3 + 7KOH + H_2O \overset{t}{=} 4K_2MnO_4 + 3NH_3\uparrow$$

В лабораторных условиях манганаты щелочных металлов удобно получать окислением воды перманганатом в сильнощелочном растворе. Для этого перманганат помещают в концентрированный раствор щелочи и нагревают:

$$2NaMnO_4 + 2NaOH \overset{t}{=} 2Na_2MnO_4 + H_2O + ^1/_2O_2\uparrow$$

В качестве восстановителя может быть использован амид калия в жидком аммиаке:

$$6KMnO_4 + 6KNH_2 = 6K_2MnO_4 + 4NH_3\uparrow + N_2\uparrow$$

Манганаты термически менее устойчивы, чем гипоманганаты: K_2MnO_4 разлагается при 600 °С, выделяя кислород.

Для синтеза манганатов рубидия, цезия и бария используют обменные реакции:

$$Na_2MnO_4 + Ba(OH)_2 = BaMnO_4\downarrow + 2NaOH$$

При увеличении степени окисления марганца термическая устойчивость оксоманганатов уменьшается, а их окислительное действие усиливается, что, например, следует из значений стандартных электродных потенциалов. Практического значения манганаты и гипоманганаты не имеют, так как в водных растворах легко диспропорционируют, давая перманганат-ионы.

Соединения марганца(VII). Малиново-фиолетовые растворы, содержащие перманганат-ионы MnO_4^-, также образуются при окислении солей марганца(II) оксидом свинца(IV), висмутатом натрия, персульфатом аммония, иодной кислотой и другими сильными окислителями:

$$2Mn(NO_3)_2 + 5PbO_2 + 6HNO_3 = 2HMnO_4 + 5Pb(NO_3)_2 + 2H_2O$$

$$2Mn(NO_3)_2 + 5NaBiO_3 + 16HNO_3 = 2HMnO_4 + 5Bi(NO_3)_3 + 5NaNO_3 + 7H_2O$$

$$2MnSO_4 + 5(NH_4)_2S_2O_8 + 8H_2O = 2HMnO_4 + 5(NH_4)_2SO_4 + 7H_2SO_4$$

Эти реакции проводят в кислой среде, так как в этих условиях перечисленные выше вещества в наибольшей степени проявляют окислительные свойства.

Для проведения реакций соль марганца берут в недостатке, так как при избытке реагента происходит.его сопропорционирование с образующимся перманганатом. Таким образом, эти превращения не могут применяться для синтеза перманганатов, а служат лишь удобным аналитическим методом обнаружения ионов марганца(II). При использовании в качестве восстановителя персульфата требуется присутствие катализатора — ионов Ag^+. Механизм реакции до конца не изучен, однако известно, что лимитирующей стадией этого процесса является окисление персульфатом ионов серебра, возможно, в форме комплекса:

$$S_2O_8^{2-} + 2Ag^+ = 2Ag^{2+} + 2SO_4^{2-}$$

которые и осуществляют последовательное окисление марганца(II) до перманганата. Аналогично персульфату реагирует пероксофосфат $P_2O_8^{4-}$.

Перманганаты лития, натрия, кальция и стронция сильно гигроскопичны и образуют ряд кристаллогидратов, например $LiMnO_4 \cdot 3H_2O$, $NaMnO_4 \cdot 3H_2O$, $NaMnO_4 \cdot H_2O$ (рис. 5.35).

Растворимость (число граммов безводной соли в 100 г воды) некоторых перманганатов при температуре 20 °С составляет:

$LiMnO_4$	32,5	$Ca(MnO_4)_2$	334
$NaMnO_4$	59,0	$Sr(MnO_4)_2$	298
$KMnO_4$	6,4	$Ba(MnO_4)_2$	62,5*
$RbMnO_4$	1,1	NH_4MnO_4	7,4**
$CsMnO_4$	0,23	$AgMnO_4$	0,92

* При температуре 11 °С.

** При температуре 15 °С.

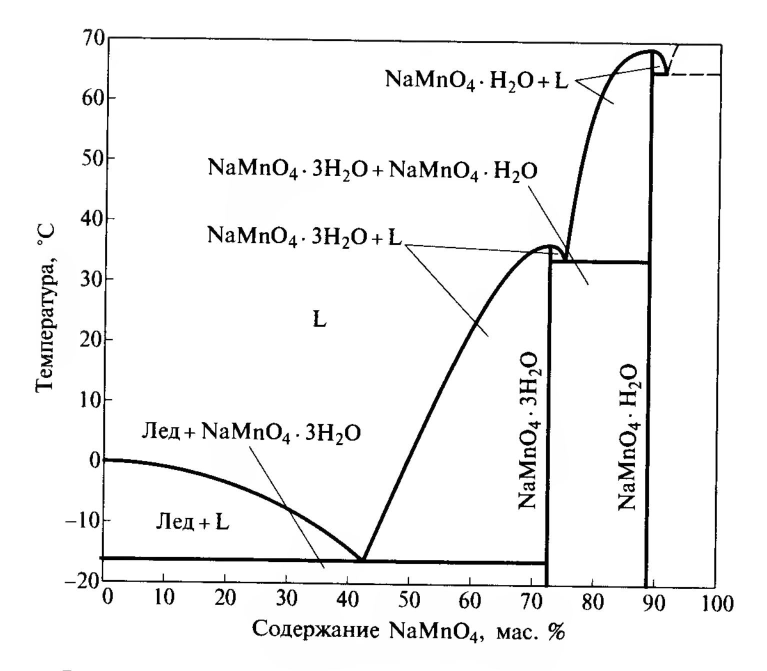


Рис. 5.35. Фазовая диаграмма системы $NaMnO_4$— H_2O

Растворимость перманганатов щелочных металлов убывает с ростом размера катиона, соль лития является исключением.

Перманганат аммония начинает разлагаться уже при температуре 70 °С, а при ударе или нагревании до 110 °С взрывается*:

$$2NH_4MnO_4 = 2MnO_2 + 4H_2O + N_2\uparrow$$

Перманганат рубидия при нагревании ведет себя так же, как калийная соль. Прокаливание гидрата перманганата кальция проходит через стадии отщепления кристаллизационной воды и последующего разложения соли при 200 °С с общей потерей массы, соответствующей образованию шпинели $CaMn_2O_4$. Бариевая соль разлагается при 220 °С.

Синтез перманганатов в лаборатории проводят окислением манганатов хлором, бромом или периодатом в щелочной среде:

$$2K_2MnO_4 + Cl_2 = 2KMnO_4 + 2KCl$$

Реакции протекают количественно. Из сильноконцентрированных растворов сразу выпадают кристаллы. Окисление манганатов в щелочных растворах ионами ClO^- или $H_3IO_6^{2-}$ включает диспропорционирование:

$$2MnO_4^{2-} = MnO_4^{3-} + MnO_4^-$$

и окисление возникающего гипоманганата:

$$MnO_4^{3-} + H_3IO_6^{2-} = MnO_4^- + IO_3^- + 3OH^-$$

Окисление озоном не находит практического применения:

$$2K_2MnO_4 + O_3 + H_2O = 2KMnO_4 + 2KOH + O_2\uparrow$$

---

* *Kotai L., Szabo P., Keszler A.* // Thermochim. Acta. — 1999. — V. 338. — P. 129.

К другим методам синтеза относят диспропорционирование манганатов и обменные реакции между солями:

$$KMnO_4 + NH_4Cl = NH_4MnO_4{}^{*}\downarrow + KCl$$

$$AgMnO_4 + NaCl = NaMnO_4 + AgCl\downarrow$$

Таким же способом удается получить растворы марганцевой кислоты $HMnO_4$:

$$Ba(MnO_4)_2 + H_2SO_4 = BaSO_4\downarrow + 2HMnO_4$$

$$2KMnO_4 + H_2SiF_6 = K_2SiF_6\downarrow + 2HMnO_4$$

Марганцевая кислота в чистом виде не получена. Она относится к сильным кислотам, поэтому перманганаты щелочных металлов практически не гидролизуются. Разбавленные свежеприготовленные водные растворы марганцевой кислоты можно нагревать до кипения без заметного разложения. Однако при длительном хранении они постепенно распадаются с осаждением MnO_2 и выделением кислорода:

$$4HMnO_4 = 4MnO_2\downarrow + 3O_2\uparrow + 2H_2O$$

Полное разложение 0,3 М раствора $HMnO_4$ при комнатной температуре происходит за два месяца. Выпариванием получен насыщенный при температуре 18 °С раствор концентрацией 1,4 моль/л (17 г в 100 мл раствора). Растворением марганцевого ангидрида в воде достигнуты концентрации кислоты до 20 %. При попытках выделения твердой кислоты вымораживанием растворов получены кристаллы $(H_3O)_2[Mn(MnO_4)_6] \cdot 11H_2O$, в состав которых входят атомы марганца в разных степенях окисления: Mn(IV) и Mn(VII)**. Темно-фиолетовые гигроскопичные кристаллы дигидрата $HMnO_4 \cdot 2H_2O$, представляющие собой оксониевую соль $[H_5O_2]^+[MnO_4]^-$, получены добавлением 0,3 М серной кислоты к 0,3 М раствору $Ba(MnO_4)_2$ при температуре ниже 1 °С с последующим удалением избытка воды и охлаждением смеси до –75 °С***. При комнатной температуре вещество разлагается в течение нескольких минут.

Соли марганцевой кислоты — одни из важнейших неорганических окислителей, активные в твердой фазе и лабильные в растворе. С их помощью можно окислить многие органические и неорганические вещества. Такой широкий спектр действия объясняется сложным механизмом окисления, включающим несколько параллельных путей, хотя бы один из которых практически всегда оказывается возможным, а высокая скорость протекания процессов обусловлена низкой энергией активации — от 21 до 42 кДж/моль. Наиболее сильные окислительные свойства перманганат-ионы проявляют в кислотной среде, где они восстанавливаются до ионов Mn^{2+}:

$$MnO_4^- + 8H^+ + 5e^- \rightarrow Mn^{2+} + 4H_2O; \ E^\circ = 1{,}51 \text{ В (pH 0)}.$$

В нейтральной и слабощелочной среде перманганат-ионы восстанавливаются до диоксида марганца, выпадающего из раствора в виде бурого осадка:

$$MnO_4^- + 2H_2O + 3e^- \rightarrow MnO_2 + 4OH^-; \ E^\circ = 1{,}15 \text{ В (pH 7)}.$$

---

* Осаждается при охлаждении.

** *Krebs B., Hasse K. D.* // Angew. Chem. — 1974. — V. 86. — P. 647.

*** *Frigerio N. A.* // J. Amer. Chem. Soc. — 1969. — V. 91. — P. 6200.

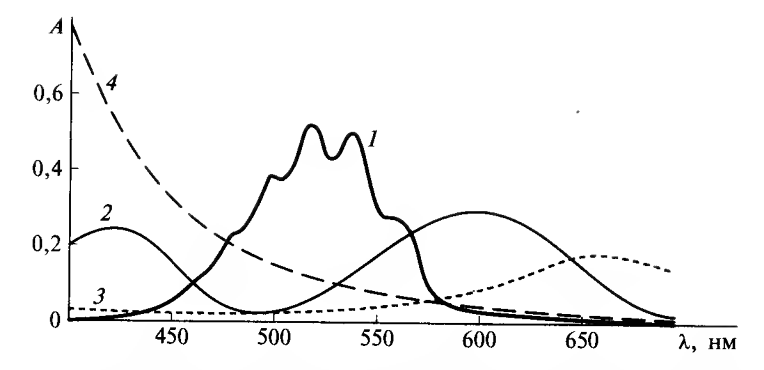


Рис. 5.36. Электронные спектры поглощения раствора перманганата калия (*1*) и продуктов его восстановления, включая промежуточные соединения: MnO_4^{2-} (*2*), MnO_4^{3-} (*3*), $MnO_2 \cdot aq$ (коллоидный раствор) (*4*) — при температуре 20 °С (концентрация раствора 0,2 ммоль/л)

в сильнощелочной среде (pH > 12,5) образуются изумрудно-зеленые манганат-ионы, устойчивые при pH > 14:

$$MnO_4^- + e^- \rightarrow MnO_4^{2-};\ E^\circ = 0{,}56\ \text{В (pH 14)}.$$

Хотя механизмы многих реакций с участием перманганат-ионов были предметом тщательного изучения, однозначного вывода о протекании процессов сделать не удается. Механизм восстановления перманганат-ионов включает несколько стадий, представляющих собой одно- и двухэлектронные переносы. В качестве интермедиата в щелочной среде практически всегда удается зафиксировать гипоманганат-ионы, дающие сигналы в спектре электронного парамагнитного резонанса и характерный электронный спектр (рис. 5.36).

Приведем предполагаемый механизм реакции взаимодействия перманганата с сульфитом при pH 9*. На первой стадии процесса протекают два параллельных внешнесферных одноэлектронных переноса, приводящих к окислению сульфит-иона до сульфата:

$$MnO_4^- + SO_3^{2-} \rightarrow MnO_4^{2-} + SO_3^-$$

$$MnO_4^- + SO_3^- + 2OH^- \rightarrow MnO_4^{2-} + SO_4^{2-} + H_2O$$

Образующийся манганат-ион является более слабым и более медленно действующим окислителем, чем перманганат, поэтому он успевает претерпеть диспропорционирование, которое приводит к образованию гипоманганата:

$$2MnO_4^{2-} \rightarrow MnO_4^- + MnO_4^{3-}$$

Гипоманганат в свою очередь также диспропорционирует на перманганат и диоксид марганца, который сначала образует коллоидный раствор желтого цвета и лишь спустя некоторое время осаждается:

$$3MnO_4^{3-} + 4H_2O \rightarrow 2MnO_2 \cdot aq + MnO_4^- + 8OH^-$$

$$MnO_2 \cdot aq \rightarrow MnO_2\downarrow$$

Суммарное уравнение имеет вид

$$2MnO_4^- + 3SO_3^{2-} + H_2O \rightarrow 2MnO_2\downarrow + 3SO_4^{2-} + 2OH^-$$

---

* *Simandi L. I., Jaki M.,. Savage C. R., Schelly Z. A.* // J. Amer. Chem. Soc. — 1985. — V. 107. — P. 4220; 1984. — V. 106. — P. 6866.

Восстановление перманганатом сульфита в кислой среде протекает через интермедиаты — соединения марганца(III). Их удалось стабилизировать в виде $K_2[MnF_3SO_4]$ и $K_2[MnF_5]$, вводя в раствор фторид-ионы*.

С органическими веществами, например спиртами и олефинами, перманганат-ион взаимодействует по внутрисферному механизму через хелатный цикл, внутри которого и происходит двухэлектронный перенос. Дальнейший механизм определяется значением pH раствора. В сильнощелочной среде манганат(V) достаточно устойчив к диспропорционированию, поэтому окисление происходит под действием другого перманганат-иона. В среднещелочных, нейтральных и кислотных растворах протекает диспропорционирование. Конечный продукт реакции — диол — образуется в результате гидролиза хелатного комплекса, а манганат-ионы, диспропорционируя, переходят в диоксид марганца**.

$+ Mn^{VII}O_4^-$ → Mn^{V}

pH 14 окисление $+ MnO_4^-$ → Mn^{VI}

pH 10 диспропорционирование → Mn^{VI} + Mn^{IV}

H_2O → OH OH

К недостаткам перманганатов как окислителей следует отнести невозможность их использования в органических растворителях из-за низкой растворимости в малополярной среде. Однако это удается преодолеть при использовании межфазного катализа, например добавляя краун-эфиры (см. т. 2, с. 46).

При действии на подкисленный раствор перманганата калия разных восстановителей происходит его обесцвечивание:

$$10FeSO_4 + 2KMnO_4 + 8H_2SO_4 = 5Fe_2(SO_4)_3 + 2MnSO_4 + K_2SO_4 + 8H_2O$$

$$5H_2O_2 + 2KMnO_4 + 3H_2SO_4 = 2MnSO_4 + 5O_2\uparrow + K_2SO_4 + 8H_2O$$

$$5H_2C_2O_4 + 2KMnO_4 + 3H_2SO_4 = 2MnSO_4 + K_2SO_4 + 10CO_2\uparrow + 8H_2O$$

---

* *Bhattacharyya C.* // J. Chem. Soc. Dalton Trans. — 1993. — P. 4397.

** *Lee D. G., Chen T.* // J. Amer. Chem. Soc. — 1989. — V. 111. — P. 7534.

Реакция окисления пероксида водорода является колебательной и протекает с участием свободных радикалов. В присутствии фосфорной кислоты реакция сопровождается периодическими изменениями окраски от розовой до фиолетовой*. Взаимодействие перманганата калия с щавелевой кислотой используется в титриметрии. Эта реакция может быть условно разделена на две стадии, различающиеся по скорости протекания и характеру процессов.

На первой стадии происходит восстановление перманганат-иона до промежуточного оксалатного комплекса марганца(III) предполагаемого состава $[Mn(C_2O_4)_3]^{3-}$:

$$MnO_4^- + 4Mn^{2+} + 15C_2O_4^{2-} + 8H^+ = 5[Mn(C_2O_4)_3]^{3-} + 4H_2O$$

Интересно, что этот процесс осуществим с заметной скоростью лишь в присутствии ионов Mn^{2+}, которые первоначально могут содержаться в небольшом количестве в виде примеси в перманганате, а впоследствии образуются на второй стадии процесса. Таким образом, скорость протекания первой стадии существенно возрастает по мере прохождения реакции за счет того, что один из продуктов реакции выступает в качестве реагента — такие процессы называют ***автокаталитическими***. Если перед началом реакции к исходному раствору перманганата калия добавить избыток фторид-ионов, связывающих ионы марганца(II) во фторидный комплекс, то при добавлении щавелевой кислоты обесцвечивание не наблюдается — реакция практически не протекает.

Вторая стадия заключается в восстановлении комплекса марганца(III) и окислении оксалата до углекислого газа:

$$2Mn^{3+} + C_2O_4^{2-} = 2Mn^{2+} + 2CO_2\uparrow$$

Однозначное объяснение этого процесса пока не получено. Известно, что разрыв связи С—С в оксалат-ионе, приводящий к образованию углекислого газа, происходит гомолитически, т. е. по радикальному механизму, однако состав образующихся радикалов (ими могут быть $\cdot C_2O_4^-$, $\cdot CO_2^-$) точно не установлен**.

Соединения технеция и рения в высоких степенях окисления. Для технеция(VII) и рения(VII) известны соединения, аналогичные соединениям марганца, однако в отличие от перманганатов они являются слабыми окислителями. Большие атомные радиусы обусловливают существование оксоанионов с координационными числами 5 и 6, напоминающих соответствующие периодаты.

При взаимодействии высших оксидов с водой образуются растворы технециевой $HTcO_4$ и рениевой $HReO_4$ кислот. Препаративными методами синтеза служат также окисление металлов или диоксидов пероксидом водорода:

$$2TcO_2 + 3H_2O_2 = 2HTcO_4 + 2H_2O$$

азотной кислотой:

$$Re + 7HNO_3 = HReO_4 + 3H_2O + 7NO_2\uparrow$$

хлорной водой:

$$2ReO_2 + 3Cl_2 + 4H_2O = 2HReO_4 + 6HCl$$

---

* *Nagy A., Triendl L.* // Nature. — 1986. — V. 320. — P. 344.

** *Malcolm J. M., Noyes R. M.* // J. Phys. Chem. — 1952. — V. 74. — P. 2769; *Powell R. T., Oskin T., Ganapathisubramanian N.* // J. Phys. Chem. — 1989. — V. 93. — P. 2718; *Pimienta V., Lavabre D., Levy G., Micheau J. C.* // J. Phys. Chem. — 1995. — V. 99. — P. 14365.

Перманганат калия

Перманганат калия представляет собой фиолетово-черные блестящие гигроскопичные кристаллы, растворимые в воде с образованием ярко окрашенных малиновых растворов. Насыщенный раствор этой соли (растворимость в 100 г воды: 6,4 г при температуре 20 °С, 22,2 г при 60 °С; рис. 5.37) почти черного цвета. В кристаллическом перманганате $KMnO_4$ атомы марганца располагаются в правильных тетраэдрах $[MnO_4]$ с межатомными расстояниями Mn—O 0,162—0,163 нм и углами O—Mn—O 108,9—111,0°. Связи Mn—O ковалентные. Перманганат калия изоморфен перманганатам рубидия, цезия, аммония, а также перхлоратам калия и таллия(I), сульфатам бария и стронция, хромату бария, метапериодату и тетрафтороборату калия. Интересно, что он не образует смешанных кристаллов с перманганатом натрия. Недавно получены кристаллы манганата-перманганата калия $K_3Mn_2O_8$*.

При нагревании перманганат разлагается с выделением кислорода:

$$2KMnO_4 \xrightarrow{220\ ^\circ C} K_2MnO_4 + MnO_2 + O_2\uparrow$$

Ход разложения представлен на рис. 5.38. Метод изучения изменения массы вещества при нагревании называют *термогравиметрическим анализом*, а представленную на рис. 5.38 кривую — *дериватограммой*.

При температуре выше 100 °С перманганат калия восстанавливается водородом:

$$10KMnO_4 + 10H_2 = 5K_2MnO_4 + 5MnO_2 + 10H_2O$$

Смеси $KMnO_4$ с серой, фосфором, мышьяком, сурьмой, порошками кремния, алюминия, титана при растирании или нагревании загораются, при соприкосновении кристаллов перманганата с жидкой серой происходит взрыв. Смесь тонко измельченного порошка углерода с перманганатом может служить для зажигания. Все это свидетельствует о высокой окислительной активности перманганата. В водных растворах он легко окисляет сульфиты, сульфиды, иодиды, оксалаты и многие другие типичные восстановители, а также органические вещества, содержащие связи C=C, C≡C, C—OH, C=O.

При растворении перманганата калия в олеуме образуется зеленый раствор:

$$KMnO_4 + 3H_2S_2O_7 = K^+ + MnO_3^+ + HSO_4^- + HS_3O_{10}^- + 2H_2SO_4$$

из которого через 2—3 ч выделяется кислород и выпадает MnO_2. Раствор $KMnO_4$ в азотной кислоте имеет интенсивный красный цвет, и из него также постепенно выпадает осадок диоксида. Этим пользуются для получения чистого пиролюзита. При обработке перманганата калия фосфорной кислотой (95—100 %) выделяется Mn_2O_7. С безводной плавиковой HF и фторсульфоновой кислотой HSO_3F перманганат дает зеленый раствор и пары́ зеленого цвета, из которых выделен зеленый MnO_3F. Интересно, что перманганат калия не растворим в жидком хлороводороде, хотя газообразный HCl или его водный раствор легко окисляются им до свободного хлора.

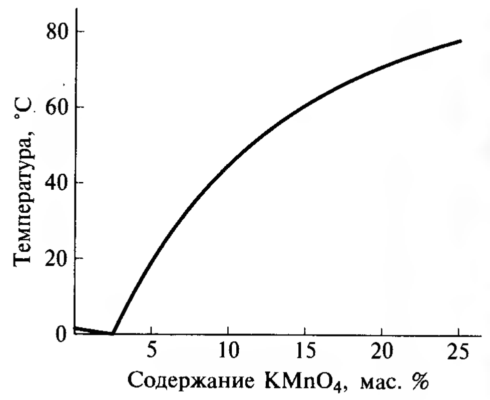
При температуре 40 °С пентафторид иода взаимодействует с $KMnO_4$ как фторирующий агент:

$$KMnO_4 + IF_5 = MnO_3F + IOF_3 + KF$$

---

* *Hursthouse M. B.* // J. Chem. Soc. Faraday Trans. — 1992. — V. 88. — P. 3071.

Рис. 5.37. Кривая растворимости перманганата калия в воде (координаты эвтектики: $[KMnO_4]$ = 2,91 мас. %; температура –0,58 °C)



Перманганат калия катализирует термическое разложение хлората калия и перхлората аммония. Благодаря сильным окислительным свойствам он используется как окислитель при очистке воды и воздуха, служит эффективным антисептиком в фармакологии, реагентом в аналитической и органической химии.

Потеря массы, %

100
95
90
85
80
75

Начало разложения 180 °C

Максимальная скорость разложения 260 °C

Первая стадия: $2KMnO_4 \rightarrow K_2MnO_4 + MnO_2 + O_2$

Вторая стадия:
$3K_2MnO_4 \rightarrow 2K_3MnO_4 + MnO_2 + O_2$
$2MnO_2 \rightarrow Mn_2O_3 + 1/2\,O_2$

Третья стадия:
$2K_3MnO_4 \rightarrow K_6Mn_2O_6 + O_2$
$3Mn_2O_3 \rightarrow 2Mn_3O_4 + 1/2\,O_2$

0 200 400 600 800 1 000 1 200 1 400

Температура, °C

Рис. 5.38. Кривая потери массы при разложении перманганата калия на воздухе (скорость нагревания 10 град/мин)

Перманганат калия синтезируют электролитическим окислением манганата K_2MnO_4 в щелочных растворах или анодным окислением марганца и его сплавов:

$$2K_2MnO_4 + 2H_2O \xrightarrow{\text{Эл. ток}} 2KMnO_4 + 2KOH + H_2\uparrow$$

Для устранения катодного восстановления $KMnO_4$ процесс проводят с диафрагмой. Исходный раствор содержит 150—250 г/л K_2MnO_4 и 100—250 г/л KOH. В течение 10—40 ч при температуре 30—65 °C окисляется 70—95 % K_2MnO_4.

Анодное окисление ферромарганца протекает по уравнению

$$Mn + OH^- + 3H_2O \xrightarrow{\text{Эл. ток}} MnO_4^- + {}^7/_2H_2\uparrow$$

В процессе электролиза перманганат-ионы образуются на аноде.

При использовании разбавленных растворов щелочи или поташа происходит образование перманганата калия, тогда как при высоких концентрациях щелочи выделяется манганат K_2MnO_4. При охлаждении раствора с pH 7,5—10, насыщенного при температуре 60 °C, выпадают кристаллы $KMnO_4$ размером до 4 мм. Всегда присутствующий в водных щелочных растворах перманганата диоксид марганца коагулируют введением до 1 % поверхностно-активного вещества и тем самым стабилизируют эти растворы. Аналитически чистый продукт получают двойной перекристаллизацией.

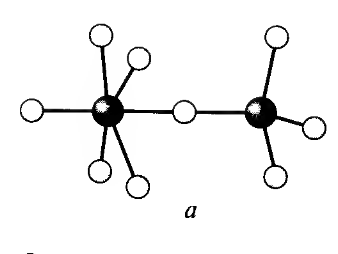
Медленное испарение водного раствора технециевой кислоты приводит к темно-красным кристаллам состава $HTcO_4$ неизвестного строения. Из растворов рениевой кислоты выделены желтоватые кристаллы $Re_2O_7 \cdot 2H_2O$ и $HReO_4 \cdot H_2O$. Дигидрат представляет собой гидратированные молекулы рениевого ангидрида, состоящие из тетраэдра $[ReO_4]$ и октаэдра $[ReO_6]$, соединенных общей вершиной*. Моногидрат $HReO_4 \cdot H_2O$ построен из тетраэдрических молекул $HReO_4$, между которыми находятся молекулы воды, удерживаемые системой водородных связей** (рис. 5.39). Кристаллы безводной кислоты $HReO_4$ не получены. Молекулы $HReO_4$ устойчивы в паре, при кипячении концентрированных растворов кислота частично улетучивается.

Технециевая и рениевая кислоты подобно марганцевой представляют собой сильные одноосновные кислоты: их константы диссоциации в неводных растворителях ($-9 < pK_a < -8$; $HReO_4$ несколько сильнее $HTcO_4$) сравнимы с HBr; в разбавленных водных растворах они полностью диссоциированы.

С активными металлами (Mg, Zn, Fe) кислоты реагируют с выделением водорода, а при взаимодействии с оксидами, гидроксидами, карбонатами образуют соли. Пертехнетаты и перренаты многих металлов устойчивы и выделены в кристаллическом виде. Известно несколько типов солей, образованных тетраэдрическими анионами MO_4^- (например, метаперренат натрия $NaReO_4$), анионами MO_5^{3-} с формой тригональной бипирамиды или квадратной пирамиды (мезоперренат натрия Na_3ReO_5) и октаэдрическими анионами MO_6^{5-} (ортоперренат натрия Na_5ReO_6), которые часто изоструктурны ортопериодатам.

* *Beyer H., Glemser O., Krebs B., Wagner G.* // Z. Anorg. Allg. Chem. — 1970. — Bd. 375. — S. 87.

** *Wlschek G., Svoboda I., Fuess H.* // Z. Anorg. Allg. Chem. — 1993. — Bd. 619. — S. 1679.



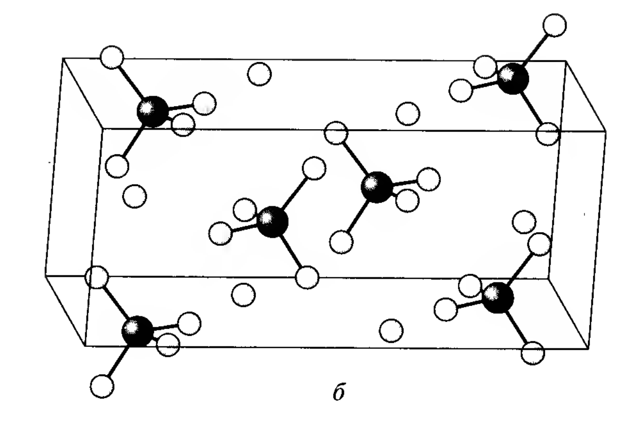


Рис. 5.39. Строение гидратов:
а — молекула $Re_2O_7 \cdot 2H_2O$; *б* — кристаллическая решетка $HReO_4 \cdot H_2O$ (атомы водорода не показаны)

Мезо- и ортоформы солей подобно аналогичным периодатам получают не из растворов, а сплавлением с оксидами металлов:

$$Ba(ReO_4)_2 + 4BaCO_3 \xrightarrow{1\,000\,^\circ C} Ba_5(ReO_6)_2 + 4CO_2$$

$$NaTcO_4 + Na_2O \xrightarrow{500\,^\circ C} Na_3TcO_5$$

Спектры поглощения всех трех ионов MO_4^- (M = Mn, Tc, Re) сходны, так как обусловлены переходом электрона с орбиталей, локализованных на атомах кислорода, на орбитали металла. Интенсивная окраска растворов перманганата вызвана тем, что полоса переноса заряда частично попадает в видимую область спектра, а у пертехнетата и перрената она полностью находится в ультрафиолетовой области, поэтому они бесцветны. Интересно, что полоса поглощения пертехнетат-иона располагается очень близко к краю видимой области. Поэтому даже небольшие искажения тетраэдрического иона TcO_4^-, которые неизбежно существуют при тесном взаимодействии ионов в кристаллической решетке или концентрированном растворе, приводят к тому, что край полосы захватывает фиолетовую часть видимой области, этим и объясняется красный цвет кристаллической кислоты $HTcO_4$ и красно-коричневая окраска некоторых ее солей (рис. 5.40).

В отличие от иона перманганата пертехнетаты и перренаты устойчивы в щелочных растворах и характеризуются слабыми окислительными свойствами. Так, при действии на их подкисленные растворы сероводорода выпадают черные осадки высших сульфидов:

$$2NaReO_4 + H_2SO_4 + 7H_2S = Re_2S_7\downarrow + Na_2SO_4 + 8H_2O$$

Для препаративного получения сульфидов вместо сероводорода удобно использовать тиосульфат натрия $Na_2S_2O_3$:

$$2KReO_4 + 7Na_2S_2O_3 + H_2SO_4 = Re_2S_7\downarrow + 7Na_2SO_4 + K_2SO_4 + H_2O$$

Гептасульфиды плохо растворимы не только в воде, но и в щелочах и неокисляющих кислотах. Азотная кислота переводит их в технециевую и рениевую кислоты. При нагревании на воздухе сульфиды сгорают:

$$2Re_2S_7 + 21O_2 \overset{t}{=} 2Re_2O_7 + 14SO_2$$

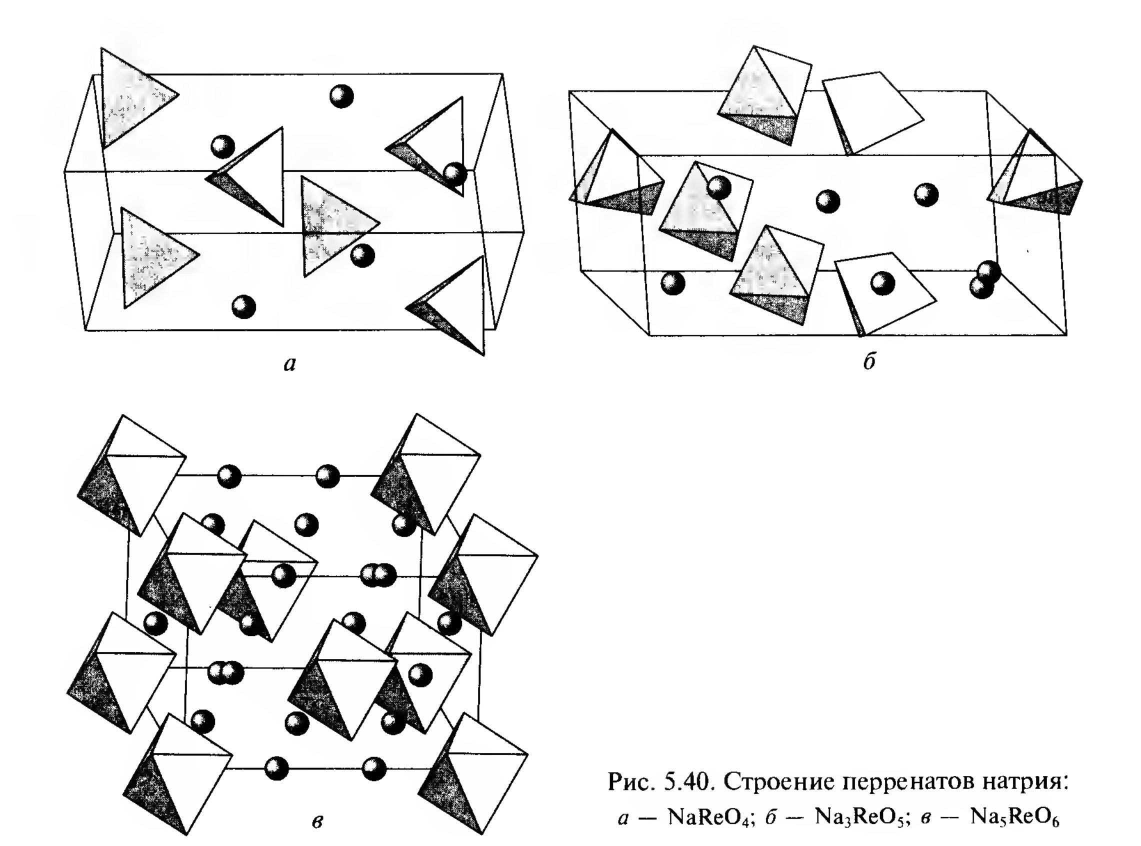


Рис. 5.40. Строение перренатов натрия:
а — $NaReO_4$; *б* — Na_3ReO_5; *в* — Na_5ReO_6

при нагревании в вакууме термически диссоциируют на дисульфид MS_2 и серу. Водород при температуре 1 100 °С восстанавливает сульфиды до металла. При взаимодействии сульфида рения(VII) с сульфидами щелочных металлов образуются тиоперренаты, например $NaReS_4$. С алкенами и алкинами они дают продукты присоединения. Смешанные тиооксосоли примерного состава $NaReO_3S$ обусловливают желтое окрашивание нейтрального или щелочного раствора перрената при пропускании через него сероводорода.

Окислительные свойства пертехнетатов и перренатов в водных растворах проявляются лишь в кислой среде под действием сильных восстановителей, например иодидов, солей олова(II), титана(III), гипофосфитов:

$$2KReO_4 + 6KI + 16HCl = 2K_2[ReCl_6] + 4KCl + 3I_2 + 8H_2O$$

$$2NH_4ReO_4 + 2NH_4Cl + 10HCl + 3H_3PO_2 = 2(NH_4)_2[ReCl_6] + 3H_3PO_3 + 5H_2O$$

$$2HReO_4 + 28HCl + 7SnCl_2 = 2Re + 7H_2[SnCl_6] + 8H_2O$$

Получены пертехнетаты щелочных, щелочноземельных и редкоземельных металлов, аммония, таллия(I) и серебра(I). Белый пертехнетат калия $KTcO_4$ выделяется в виде бесцветных кристаллов при взаимодействии пертехнетата аммония с едким кали, он плавится при температуре 540 °С и возгоняется без разложения около 1 000 °С. При нагревании в водороде $KTcO_4$ восстанавливается до металла, с монооксидом углерода образует карбонил $Tc_2(CO)_{10}$. Взаимодействием его водных растворов с сильными восстановителями (Sn^{2+}, Cr^{2+}) в присутствии лигандов получают комплексные соединения технеция(IV).

Среди пертехнетатов наиболее важен пертехнетат аммония NH_4TcO_4 — исходное соединение для получения всех остальных производных технеция. Он не гигроскопичен, в вакууме при температуре 500 °С разлагается до TcO_2. Очень чистое соединение может быть возогнано без разложения. Растворение NH_4TcO_4 в жидком фтороводороде приводит к оксофториду TcO_3F. Растворимость пертехнетатов щелочных металлов в воде понижается с ростом размера катиона (растворимость $CsTcO_4$ при температуре 20 °С составляет 0,412 г в 100 г раствора); наименее растворим пертехнетат таллия(I) (0,072 г в 100 г раствора). Пертехнетаты в отличие от перренатов обладают сильными антикоррозионными свойствами даже при весьма небольших концентрациях (10^{-5} М) в растворах. Механизм ингибирования коррозии включает обратимую адсорбцию ионов на дефектах поверхности и связан с окислительно-восстановительными свойствами пáры TcO_4^-—TcO_2.

Перренаты щелочных металлов, аммония, таллия(I) и серебра(I) устойчивых гидратов не образуют. Растворимость в воде солей калия и аммония характеризуется сильной температурной зависимостью (в интервале температуры от 0 до 50 °С растворимость $KReO_4$ возрастает в 9 раз, а NH_4ReO_4 — в 5 раз), это позволяет очищать их методом перекристаллизации. Как и у пертехнетатов, наименее растворимо соединение таллия(I) $TlReO_4$ (0,113 г в 100 г раствора). Перренат калия плавится без разложения при температуре 555 °С. Перренат аммония при 200 °С на воздухе разлагается с частичным испарением летучего оксида Re_2O_7 и выделением черного диоксида ReO_2. Его распад в инертной атмосфере сопровождается образованием исключительно диоксида. Водородом перренат аммония восстанавливается до металла.

Мезопертехнетаты и перренаты щелочных металлов — вещества оранжево-коричневого цвета. Они характеризуются высокой гигроскопичностью и сравнительно низкой термической устойчивостью, часто они изоструктурны аналогичным соединениям иода.

При сопропорционировании пертехнетатов и перренатов с металлами или диоксидами получены соединения в степени окисления +5:

$$2TcO_2 + Na_2O + NaTcO_4 \xrightarrow{500\,^\circ C} 3NaTcO_3$$

$$5LiTcO_4 + 2Tc + 8Li_2O \overset{t}{=} 7Li_3TcO_4$$

При температуре 1 000 °С они диспропорционируют:

$$11Li_3TcO_4 \overset{t}{=} 8Li_4TcO_5 + 2Tc + LiTcO_4$$

Химия комплексных соединений технеция и рения в высшей степени окисления ограничена всего несколькими соединениями. Выделен комплекс $H[ReO_2(SO_4)_2] \cdot 3H_2O$, осаждающийся из концентрированных сернокислых растворов рениевой кислоты. Достаточно редко ион перрената выступает в качестве лиганда, например в катионе уранила $[UO_2ReO_4]^+$.

Для рения(V) известны комплексные соединения, например цианиды $K_3[Re(CN)_8]$, $K_3[ReO_2(CN)_4]$, $K_3Na[Re_2O_3(CN)_8]$. Последний цианид представляет собой димер* состава $[(CN)_4(O)Re{-}O{-}Re(O)(CN)_4]^{4-}$.

Оксосоли технеция(VI) подобно пертехнетатам существуют в мета- (Li_2TcO_4), мезо- (Li_4TcO_5) и ортоформах (Li_6TcO_6). Фиолетово-синий технетат K_2TcO_4 получают восстановлением раствора пертехнетата $KTcO_4$ на ртутном катоде. Мезо- и ортоформы образуются при твердофазных реакциях, аналогичных синтезу технетатов(V):

$$6LiTcO_4 + Tc + 11Li_2O = 7Li_4TcO_5$$

$$6LiTcO_4 + Tc + 18Li_2O = 7Li_6TcO_6$$

---

* *Lumme P. O., Turpeinen U., Stasicka Z.* // Acta Cryst. C. — 1991. — V. 47. — P. 501.

Гидридные комплексы технеция и рения

Среди металлов седьмой группы лишь марганец образует бинарные соединения с водородом, они имеют переменный состав и мало изучены. Весьма интересные и необычные вещества представляют собой ионные гидриды технеция и рения, содержащие атомы металла в высшей степени окисления. Они не имеют аналогов в химии других элементов. Бесцветные диамагнитные кристаллы нонагидридорената(VII) натрия $Na_2[ReH_9]$ получают восстановлением перрената металлическим натрием в этаноле без доступа воздуха:

$$NaReO_4 + 18Na + 13C_2H_5OH = Na_2[ReH_9] + 4NaOH + 13C_2H_5ONa$$

Это вещество растворимо в воде, но устойчиво в растворе лишь в присутствии щелочи.

Строение комплексного иона $[ReH_9]^{2-}$ соответствует тригональной призме с тремя атомами водорода над каждой прямоугольной гранью (рис. 5.41, *а*). Расстояния между атомами рения и атомами водорода в вершинах призмы равны 0,168 нм. Несмотря на два типа атомов водорода в вершинах призмы и над ее гранями, в спектре протонного магнитного резонанса присутствует только один сигнал, показывающий равноценность всех атомов водорода и обусловленный их быстрым обменом между разными позициями. Связи Re—H в гидридных комплексах ковалентные, так как образуются в результате перекрывания заполненных орбиталей гидрид-иона с вакантными *d*-орбиталями рения.

При восстановлении перрената калия, меченного радиоактивным изотопом ^{99}Tc, раствором металлического калия в этилендиамине было замечено, что весь введенный радионуклид оказывается сосредоточенным в осадке комплексного гидрида $K_2[ReH_9]$. На основании этого было сделано заключение о существовании аналогичного соединения у технеция. Позже его получили из пертехнетата аммония по методике, разработанной для рениевого комплекса. Связь Tc—H слабее связи Re—H, что соответствует большей реакционной способности технециевого соединения и увеличению стабильности высших степеней окисления при переходе вниз по группе. Благодаря наличию водорода в степени окисления –1 гидридные комплексы технеция и рения являются восстановите-

В воде эти соединения неустойчивы вследствие диспропорционирования:

$$3TcO_4^{2-} + 2H_2O = 2TcO_4^- + TcO_2\downarrow + 4OH^-$$

В отличие от марганца и технеция для рения выделена ренистая кислота H_2ReO_4 и ее соли — ренаты. Они образуются при взаимодействии триоксида рения с концентрированными растворами щелочей. Зеленая окраска этих растворов вызвана анионами ReO_4^{2-}. Ренаты щелочных металлов при растворении в воде диспропорционируют:

$$3K_2ReO_4 + 2H_2O = 2KReO_4 + ReO_2\downarrow + 4KOH$$

Гидрат триоксида рения — ренистая кислота H_2ReO_4 — образуется в виде черного аморфного порошка при окислении рения кислородом в присутствии паров воды. Она не растворима в воде, слабо растворима в растворах кислот, с горячими растворами щелочей дает ренаты. Азотная кислота, пероксид водорода и другие окислители переводят ренистую кислоту в рениевую.

Орторенаты(VI) получают твердофазными реакциями:

$$3Ca(ReO_4)_2 + Re + 18CaO = 7Ca_3ReO_6$$

Кристаллические структуры ренатов неизвестны.

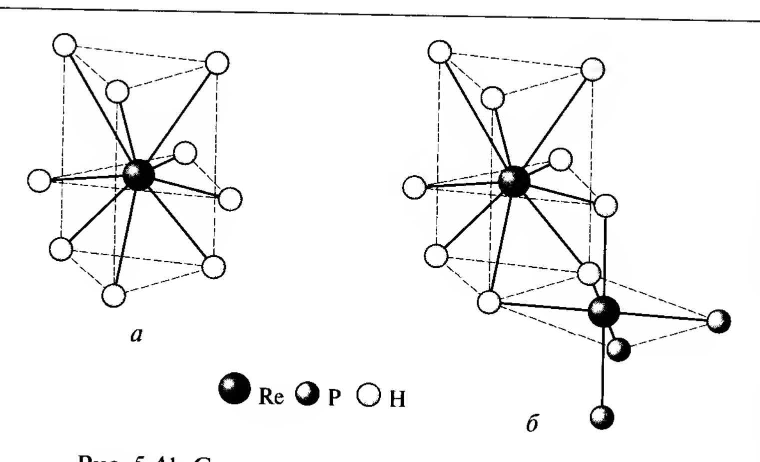


Рис. 5.41. Строение гидридных комплексов рения:
а — $[ReH_9]^{2-}$; *б* — димер $H_6Re_2(\mu\text{-}H)_3(PPh_2CH_2)_3C(CH_3)$ (для молекулы фосфина показаны только атомы фосфора)

лями, причем у $K_2[TcH_9]$ эти свойства проявляются сильнее — он восстанавливает нитрат таллия сразу до металла без образования белого осадка соединения таллия(I), наблюдаемого при использовании K_2ReH_9. Помимо чисто гидридных комплексов синтезированы гидриды со смешанными анионами, например с замещенными фосфинами ReH_7PR_3, а также биядерные кластеры, в которых фрагмент $RePR_3$ соединен с ионом $[ReH_9]^{2-}$ через три мостиковых гидрида и посредством тройной связи Re≡Re (рис. 5.41, *б*)*.

Известны также комплексные гидриды рения в степени окисления +3, например гексагидридоренат(III) калия $K_3[ReH_6]$**.

---

* *Abrahams S.C., Ginsberg A.P., Koetzle T.F. et al.* // Inorg. Chem. — 1986. — V. 25. — P. 2500.
** *Bronger W., Auffermann G., Schilder H.* // Z. Anorg. Allg. Chem. — 1998. — Bd. 624. — S. 497.

5.7. ГАЛОГЕНИДЫ ЭЛЕМЕНТОВ СЕДЬМОЙ ГРУППЫ

Перед описанием свойств сформулируем важнейшие особенности химии галогенидов. По мере увеличения степени окисления элемента возрастает ковалентный характер соединений, что проявляется в усилении гидролиза, понижении температур плавления. Это приводит также к росту окислительной активности атомов металла, в том числе во внутримолекулярных окислительно-восстановительных реакциях, что обусловливает понижение термической устойчивости галогенидов, например в ряду $MnCl_2$ — $MnCl_3$ — $MnCl_4$. Для переходных металлов характерно образование комплексов, в том числе и галогенидных, которые часто оказываются более устойчивыми, чем бинарные галогениды. Окислительная активность галогенидов убывает вниз по группе, что согласуется с общим характером изменения устойчивости степени окисления в седьмой группе. В целом при переходе от марганца к технецию и рению понижается устойчивость низших галогенидов и возрастает стабильность выс-

Таблица 5.5

Галогениды металлов седьмой группы

Степень окисления	MnX_n	TcX_n	ReX_n
+2	MnF_2, $MnCl_2$, $MnBr_2$, MnI_2	—	—
+3	MnF_3, $MnCl_3$	—	Re_3Cl_9, Re_3Br_9, Re_3I_9
+4	MnF_4, $MnCl_4$	$TcCl_4$	ReF_4, $ReCl_4$, $ReBr_4$, ReI_4
+5	—	TcF_5	ReF_5, $ReCl_5$, $ReBr_5$
+6	—	TcF_6	ReF_6, $ReCl_6$
+7	—	—	ReF_7

ших. Галогениды в степени окисления +2 известны только для марганца, а единственный гептагалогенид является фторидом рения ReF_7 (табл. 5.5). Высший фторид технеция имеет формулу TcF_6, марганца — MnF_4. Это отображает повышение устойчивости высших степеней окисления при переходе от марганца к рению и одновременно ослабление способности марганца достигать высших степеней окисления по сравнению с соседним элементом хромом, который образует фториды CrF_5 и CrF_6.

Как видно из табл. 5.5, среди всех галогенидов наиболее многочисленны фториды, что объясняется значительной долей ионности связи М—Х. Благодаря этому они часто имеют структуру, отличную от других галогенидов.

Галогениды марганца. Среди галогенидов марганца наиболее устойчивы соединения со степенью окисления +2. Все они представляют собой бесцветные (в безводном виде) или бледно-розовые (кристаллогидраты) кристаллические порошки, хорошо растворимые в воде*, термически устойчивые. В газообразном состоянии дигалогениды состоят из линейных молекул; из водных растворов выделяются в виде кристаллогидратов. В разбавленных водных растворах они присутствуют в форме гексаакваионов. Однако по мере увеличения концентрации раствора галогенид-ионы начинают входить в координационную сферу марганца:

$$Mn^{2+}\cdot aq + Cl^-\cdot aq \rightleftarrows MnCl^+\cdot aq;\ K = 3{,}85.$$

В растворах хлорида марганца при концентрации хлорид-ионов 0,5 моль/л зафиксировано появление хлоридных комплексов $[Mn(H_2O)_5Cl]^+$; максимальная концентрация этих ионов достигается в 0,36 М растворе. В более концентрированных (~ 2 моль/л) хлоридных растворах преобладают молекулы $Mn(H_2O)_4Cl_2$, а при еще большей концентрации хлорид-ионов — октаэдрические анионы $[MnCl_3(H_2O)_3]^-$, $[MnCl_4(H_2O)_2]^{2-}$, $[MnCl_6]^{2-}$. В сильнокислой среде существуют тетраэдрические анионы $[MnCl_4]^{2-}$, а также смешанные хлороаквакомплексы $[MnCl_n(H_2O)_{4-n}]^{2-n}$, $n = 1-3$.

Однако твердые тетрахлороманганаты(II) удается получить лишь сплавлением. При растворении таких соединений в воде или спирте анионы $[MnCl_4]^{2-}$ разрушаются. Склонность к образованию галогенидных комплексов усиливается при переходе от фторидов к иодидам.

* Фторид MnF_2 сравнительно плохо растворим в воде: 1,06 г в 100 г воды при температуре 20 °С; при нагревании растворимость понижается.

При нагревании на воздухе дигалогениды окисляются:

$$3MnF_2 + {}^1/_2O_2 + 3H_2O = Mn_3O_4 + 6HF\uparrow$$

$$2MnBr_2 + {}^3/_2O_2 = Mn_2O_3 + 2Br_2\uparrow$$

С активными восстановителями (натрием, цинковой пудрой) они реагируют со взрывом. Восстановление водородом протекает более спокойно. Выдерживанием расплава хлорида марганца(II) в атмосфере водорода при температуре 940 °С получают металлический марганец в форме тонких игольчатых кристаллов.

Хлорид, бромид и иодид получают галогенированием простых веществ, оксидов и других соединений разнообразными галогенирующими агентами:

$$MnO + CCl_4 \xrightarrow{400\,^\circ C} MnCl_2 + COCl_2$$

$$Mn_2O_3 + 2AlI_3 = 2MnI_2 + Al_2O_3 + I_2\uparrow$$

Помимо этого безводные галогениды образуются и при обезвоживании кристаллогидратов. Во избежание гидролиза процесс проводят в токе галогеноводорода или используют твердую соль аммония:

$$MnCl_2 \cdot 4H_2O + NH_4Cl \stackrel{t}{=} MnCl_2 + 4H_2O\uparrow + HCl\uparrow + NH_3\uparrow$$

Среди высших галогенидов марганца хорошо изучены три- и тетрафторид. Относительно существования высших хлоридов $MnCl_3$ и $MnCl_4$ споры среди химиков ведутся уже около 300 лет, но вопрос до сих пор не решен окончательно, а бромиды и иодиды — вообще неизвестны.

Неустойчивый трихлорид $MnCl_3$ присутствует в темном растворе, образующемся при растворении пиролюзита в соляной кислоте, а также содержится в осадке, выпадающем при высаливании четыреххлористым углеродом из раствора, полученного взаимодействием эфирной суспензии MnO_2 с газообразным HCl при температуре −63 °С. Описаны* и другие методы получения растворов этого соединения, среди них — взаимодействие гидроксида марганца(III) с сильно охлажденной концентрированной соляной кислотой или обработка ацетата марганца(III) сухим жидким хлороводородом при температуре −100 °С.

Хлорид марганца(III) легко растворяется в жидком хлороводороде, но мгновенно разрушается водой. Он может быть стабилизирован путем комплексообразования в виде нейтральных аддуктов (например, $MnCl_3(py)_3$ зеленого цвета) или галогенидных комплексов.

Хлороманганаты(III) образуются в водных растворах при высокой концентрации хлорид-ионов. При охлаждении из растворов выделены фиолетовые или красно-коричневые кристаллы солей, содержащие квадратно-пирамидальные ($K_2[MnCl_5] \cdot H_2O$) или октаэдрические ($[Co(en)_3][MnCl_6]$) ионы.

Тетрахлорид марганца $MnCl_4$, вероятно, образуется наряду с трихлоридом в эфирном растворе при действии на диоксид марганца или перманганат калия соляной кислоты, однако он крайне неустойчив и распадается с выделением хлора.

При действии концентрированной соляной кислоты на твердый перманганат калия вначале образуется мелкокристаллический черный осадок $K_2[MnCl_6]$, который постепенно растворяется с выделением хлора. При добавлении хлорида калия из раствора кристаллизуется красно-коричневый пентахлороманганат(III):

$$KMnO_4 + KCl + 8HCl \rightarrow K_2[MnCl_5] + 2Cl_2\uparrow + 4H_2O$$

---

* *Uson R.* // Transition Metal Chem. — 1976. — V. 1. — P. 122.

Фториды марганца

Марганец образует несколько фторидов, соответствующих степеням окисления металла +2, +3, +4.

Розовый дифторид MnF_2, впервые описанный Й. Берцелиусом (1824), нельзя синтезировать взаимодействием простых веществ. Он представляет собой тугоплавкий кристаллический порошок со структурой рутила. Тетрагидрат получают по реакции карбоната марганца с 40%-й плавиковой кислотой, а безводную соль — его обезвоживанием или растворением карбоната в расплавленном гидрофториде аммония:

$$MnCO_3 + NH_4HF_2 \xrightarrow{700\,^\circ C} MnF_2 + CO_2\uparrow + NH_3\uparrow + H_2O$$

Спекание MnF_2 с фторидами щелочных металлов приводит к образованию трифтороманганатов(II) M^IMnF_3, построенных из октаэдров $[MnF_6]$, соединенных вершинами.

Получены соли и другого состава, например $NaMn_3F_7$, K_2MnF_4, $K_3Mn_2F_7$, $Ca(MnF_3)_2$.

Фторид марганца(II) при взаимодействии с фтором количественно переводится в MnF_3 при температуре 250 °C и в MnF_4 при 550 °C. При реакциях MnF_2 с фторидами ксенона образуются фтороманганаты(IV):

$$MnF_2 + 2XeF_2 \xrightarrow{120\,^\circ C} XeMnF_6 + Xe\uparrow$$

Пурпурно-красный трифторид MnF_3 получают окислением дифторида фтором или трифторидом кобальта:

$$MnF_2 + CoF_3 \xrightarrow{300\,^\circ C} MnF_3 + CoF_2$$

а также взаимодействием оксида марганца(III) с газообразным HF при 150 °C. В виде красного осадка MnF_3 выделяется при растворении $MnCl_2$ в BrF_3.

Кристаллическая решетка MnF_3 состоит из соединенных общими вершинами октаэдров $[MnF_6]$ (Mn—F 0,179—0,209 нм), искаженных вследствие эффекта Яна—Теллера. С водой трифторид дает осадок темного цвета и красный раствор, разлагающийся на MnF_2, HF и оксогидроксид марганца(III). Выделен тригидрат $MnF_3 \cdot 3H_2O$, построенный из октаэдров $[MnF_4(H_2O)_2]^-$ и $[Mn(H_2O)_4F_2]^+$ (рис. 5.42). При выдерживании над концентрированной серной кислотой соль обезвоживается, а при температуре выше 650 °C сублимируется, частично разлагаясь на дифторид и фтор. При температуре 400 °C трифторид MnF_3 окисляется фтором до тетрафторида MnF_4, а дифторидом ксенона под давлением до $XeMnF_6$.

Фторид марганца(III) находит применение в качестве фторирующего агента. С его помощью пентахлорид фосфора переводят в PF_5, получают фторпроизводные фуллеренов, фторорганические соединения. Используют его и для синтеза других соединений марганца(III), например нитрата $Mn(NO_3)_3$, получаемого взаимодействием с азотным ангидридом при температуре 5 °C.

Трифторид образует множество комплексных солей, например $M^I[MnF_4]$, $M^I_2[MnF_5]$, $M^I_3[MnF_6]$. Все они имеют октаэдрическую геометрию. Например, фиолетовые кристаллы $K_2[MnF_5]$ построены из октаэдров $[MnF_6]$, соединенных вершинами в цепи, а в структуре гидрата $Rb[MnF_4] \cdot H_2O$ чередуются октаэдрические группировки $[MnF_6]$ и *транс*-$[MnF_4(H_2O)_2]$. Интересно, что ян-телле-

ровское искажение проявляется не во всех случаях: в $[Cr(NH_3)_6][MnF_6]$ все расстояния Mn—F одинаковы и равны 0,1922 нм.

Фторид Mn_2F_5 получен при нагревании смеси MnF_2 и MnF_3 в запаянной золотой ампуле; изучен недостаточно.

Голубой тетрафторид марганца MnF_4 образуется непосредственно из простых веществ при 600—700 °С. Это вещество легко разлагается следами влаги; при комнатной температуре медленно диссоциирует на трифторид MnF_3 и фтор. С фторидами металлов образует комплексные фтороманганаты(IV), например $K[MnF_5]$ и $K_2[MnF_6]$. Желтый осадок $K_2[MnF_6]$ выделяется при растворении K_2MnO_4 в горячей 40%-й плавиковой кислоте:

$$3K_2MnO_4 + 8HF = 2KMnO_4 + K_2[MnF_6]\downarrow + 2KF + 4H_2O$$

Другой фтороманганат(IV) $K[MnF_5]$ получают из $KMnF_3$ фторированием при температуре 500 °С или взаимодействием перманганата с BrF_3. Реакция протекает бурно, сопровождаясь выделением кислорода и паров брома:

$$3KMnO_4 + 5BrF_3 = 3K[MnF_5] + 6O_2\uparrow + {}^5\!/\!_2Br_2\uparrow$$

Фтороманганаты(IV) — сильные окислители, выделяющие хлор из соляной кислоты и переводящие $H_2C_2O_4$ в углекислый газ. Водными растворами щелочей и карбонатов щелочных металлов они разлагаются, превращаясь в MnO_2.

Для марганца известен оксофторид MnO_3F, образующийся при взаимодействии перманганата с фторсульфоновой кислотой или пентафторидом иода:

$$KMnO_4 + 2HSO_3F = MnO_3F + KSO_3F + H_2SO_4$$

Вещество представляет собой темно-зеленую жидкость, устойчивую при температуре ниже 0 °С. При более высокой температуре она разлагается, часто со взрывом, на MnF_2, MnO_2 и O_2. Во влажном воздухе оксофторид интенсивно

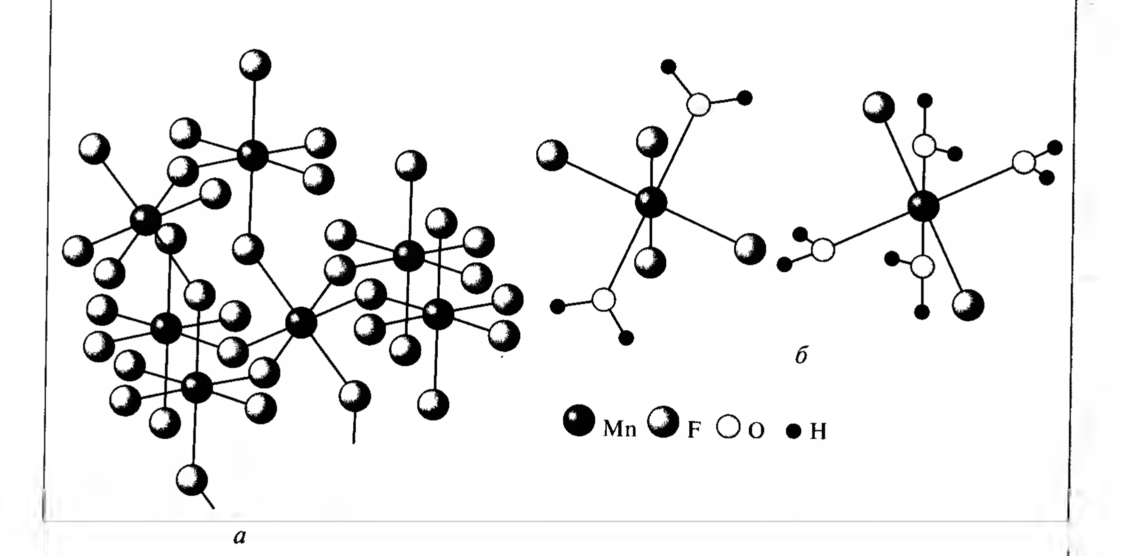


Рис. 5.42. Строение безводного трифторида марганца (*а*) и его гидрата $MnF_3 \cdot 3H_2O$ (*б*)

гидролизуется с выделением фиолетовых паров марганцевого ангидрида, а в воде — до $HMnO_4$ и HF. Вещество, хорошо растворимое в безводном HF, обладает сильными окислительными свойствами и поэтому используется в органической химии. Молекула MnO_3F изоэлектронна иону MnO_4^-: формально ее можно представить как продукт замещения иона кислорода в перманганате на ион фтора.

Таблица 5.6

Оксохлориды марганца

Степень окисления марганца	Соединение	Окраска	Температура плавления, °C*	*d*(Mn—O), нм	*d*(Mn—Cl), нм
+5	$MnOCl_3$	Зеленая	–68	Нет свед.	Нет свед.
+6	MnO_2Cl_2	Коричневая	–68	0,157	0,212
+7	MnO_3Cl	Черно-зеленая	<30	0,159	0,210

* Указаны приблизительные значения.

Для выделения комплекса марганца(IV) требуется охлаждение:

$$2KMnO_4 + 2KCl + 16HCl \xrightarrow{0\,°C} 2K_2[MnCl_6]\downarrow + 3Cl_2\uparrow + 8H_2O$$

Вещество выделяется в виде кристаллов, имеющих в проходящем свете темно-красную, почти черную окраску. Из-за невысокой растворимости хлорида калия при температуре 0 °C синтез проводят исходя из перманганата кальция:

$$Ca(MnO_4)_2 + 4KCl + 16HCl \xrightarrow{0\,°C} 2K_2[MnCl_6]\downarrow + CaCl_2 + 3Cl_2\uparrow + 8H_2O$$

Кристаллы гексахлороманганата(IV) неустойчивы даже в сухом воздухе и постепенно разлагаются, выделяя хлор*.

Оксохлориды марганца в высоких степенях окисления (табл. 5.6) представляют собой неустойчивые жидкости, разлагающиеся при температуре выше 0 °C, гидролизующиеся водой. Оксохлорид марганца(VII) MnO_3Cl получают взаимодействием $KMnO_4$ с охлажденной до –60 °C хлорсульфоновой кислотой HSO_3Cl. Вещество используют в виде раствора в тетрахлорметане. Чистый оксохлорид на воздухе сгорает со взрывом.

При проведении реакции в хлороформе при 0 °C образуется оксохлорид Mn(V):

$$KMnO_4 + CHCl_3 + 2HSO_3Cl = MnOCl_3 + COCl_2\uparrow + KHSO_4 + H_2SO_4$$

Вместо хлороформа в качестве восстановителя используют также сахарозу. Если порошок перманганата калия восстанавливать сернистым газом в смеси HSO_3Cl и H_2SO_4, при температуре ниже 0 °C образуется другой оксохлорид — MnO_2Cl_2.

Галогениды технеция и рения. Эти соединения практически не имеют аналогий в химии марганца, так как многие из них представляют собой кластеры. Кратность связи металл — металл возрастает при понижении степени окисления (табл. 5.7).

* *Moews P. C.* // Inorg. Chem. — 1966. — V. 5. — P. 5.

Таблица 5.7

Хлориды рения

Соединение	Окраска	Температура плавления, °C	Длина связи Re—Re, нм	Кратность связи Re—Re	Метод синтеза	Продукты взаимодействия с водой
Re_3Cl_9	Темно-красная	500*	0,249	2	$3ReCl_5 = Re_3Cl_9 + 3Cl_2$ $3ReCl_5 + 3SnCl_2 =$ $= Re_3Cl_9 + 3SnCl_4$ $3ReCl_5 + 3H_2 =$ $= Re_3Cl_9 + 6HCl$	$Re_3Cl_9 \cdot 2H_2O$ $Re_2O_3 \cdot xH_2O$
β-$ReCl_4$	Черная	300**	0,273 0,437	1	$Re_3Cl_9 + 3ReCl_5 =$ $= 6ReCl_4$*** $SbCl_3 + 2ReCl_5 =$ $= 2ReCl_4 + SbCl_5$ $CCl_2{=}CCl_2 + 2ReCl_5 =$ $= 2ReCl_4 + C_2Cl_6$	$ReO_2 \cdot xH_2O$
$ReCl_5$	Красно-коричневая	261	0,373	0	$2Re + 5Cl_2 \xrightarrow{400\,°C} 2ReCl_5$	$HReO_4$ $ReO_2 \cdot xH_2O$
$ReCl_6$	Темно-зеленая	29	—	0	$Re + 3Cl_2 \xrightarrow{500\,°C} ReCl_6$	$HReO_4$ $ReO_2 \cdot xH_2O$

* Возгоняется.
** С разложением.
*** α-Модификацию получают по реакции $ReO_2 \cdot 2H_2O + 4SOCl_2 = \alpha\text{-}ReCl_4 + 4SO_2\uparrow + 4HCl\uparrow$

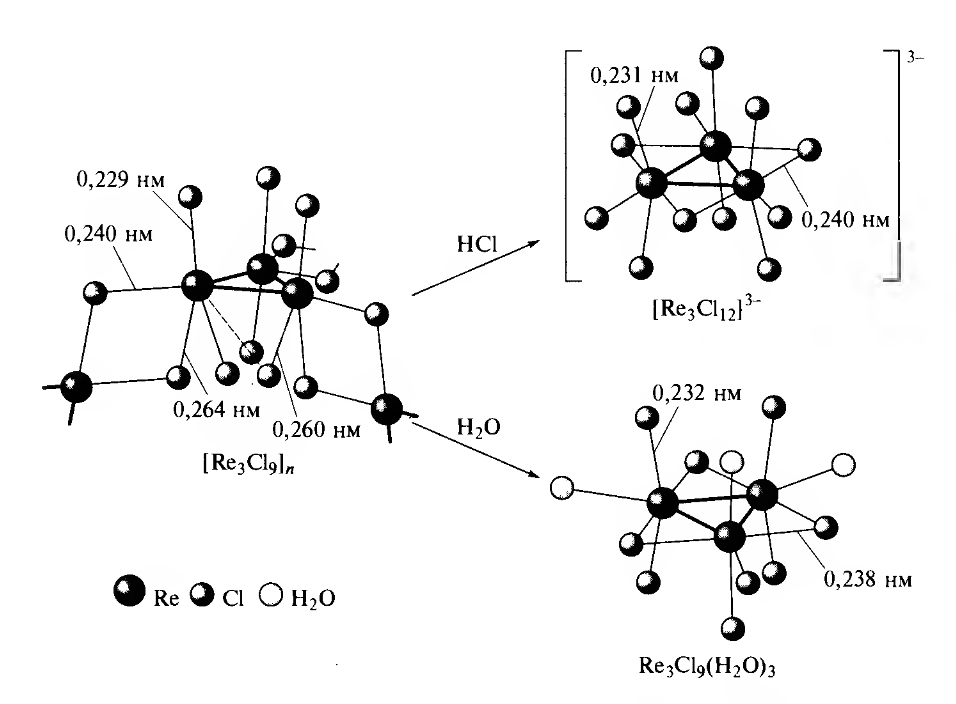


Рис. 5.43. Безводный хлорид рения(III) и продукт его гидратации

Низший из известных хлоридов рения представляет собой треугольный кластер Re_3Cl_9. Атомы рения связаны друг с другом в треугольник двойными связями металл—металл и координированы атомами хлора, которые лежат по обе стороны от плоскости треугольника (рис. 5.43). К каждому атому рения дополнительно присоединены по два атома хлора, связывающие отдельные кластеры в единый каркас. Вещество диамагнитно, что объясняется образованием двойных ($\sigma + \pi$)-связей металл—металл. Расстояние Re—Re в кластере оказывается более коротким, чем в простом веществе (0,275 нм).

На воздухе хлорид рения(III) постепенно гидратируется, переходя в дигидрат $Re_3Cl_9 \cdot 2H_2O$, в котором сохраняется кластерное ядро Re_3Cl_9, но отдельные треугольные кластеры разделены координированными молекулами воды (см. рис. 5.43). Водный раствор имеет красный цвет, свойственный молекулам Re_3Cl_9. Вещество постепенно гидролизуется с выделением осадка гидратированного оксида Re_2O_3. В солянокислой среде гидролиз не происходит вследствие образования треугольных кластеров $[Re_3Cl_{12}]^{3-}$ (см. рис. 5.43). Они могут быть получены в виде твердых комплексных солей. При сплавлении с хлоридами металлов происходит диспропорционирование:

$$4Re_3Cl_9 + 18KCl = 9K_2[ReCl_6] + 3Re$$

Бромид и иодид рения(III) также представляют собой трехъядерные кластеры.

Биядерные кластерные галогенидные комплексы технеция и рения

При взаимодействии пертехнетатов и перренатов с фосфорноватистой кислотой в солянокислом растворе либо при восстановлении хлоридных комплексов $[MCl_6]^{2-}$ водородом в момент выделения образуются синие растворы, содержащие биядерные кластеры $[M_2X_8]^{2-}$. Введением в раствор крупных катионов удается выделить кристаллические соли — сине-черные для технеция, голубые и зеленые для рения:

$$2KReO_4 + 4H_3PO_2 + 8HBr + 2CsBr = Cs_2[Re_2Br_8] \cdot 2H_2O + 4H_3PO_3 + 2KBr + 2H_2O$$

В комплексном ионе $[M_2X_8]^{2-}$ (рис. 5.44, *а*) восемь атомов галогена находятся в заслоненной конфигурации, располагаясь по вершинам тетрагональной призмы. Геометрия координационного окружения и электронное строение этих частиц напоминает описанные ранее карбоксилаты хрома(II) $Cr_2(RCOO)_4(H_2O)_2$ и рения(III) $Re_2(RCOO)_4Cl_2$. Восемь валентных электронов двух атомов металла заселяют четыре связывающие молекулярные орбитали, что соответствует четверной связи ($1\sigma + 2\pi + 1\delta$) металл—металл. Эти связи отличаются повышенной прочностью и сохраняются при обратимых переходах из кристалла в раствор, при замещении экваториальных или аксиальных лигандов. Ионы $[ReCl_8]^{2-}$ поддаются восстановлению и участвуют в разнообразных реакциях замещения лигандов (рис. 5.44, *б*).

В отличие от рения технеций образует устойчивые комплексы со смешанными степенями окисления, например $[Tc_2Cl_8]^{3-}$. Они выделяются при обработке растворов пертехнетата в концентрированной соляной кислоте металлическим цинком при температуре около 100 °С или восстановлением этих растворов водородом в автоклаве при температуре 150 °С. В них технеций имеет степень окис-

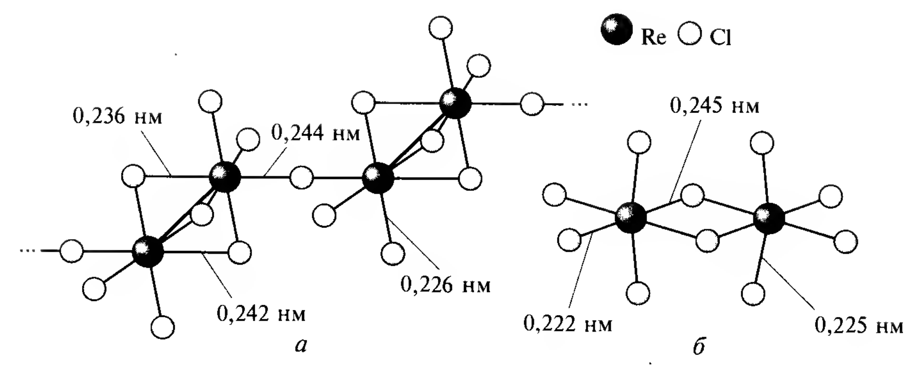


Рис. 5.45. Строение тетрахлорида (*а*) и пентахлорида (*б*) рения

Твердый тетрахлорид $ReCl_4$ построен из октаэдров $[ReCl_6]$, попарно сочлененных общими гранями в димеры со связью Re—Re, которые в свою очередь посредством мостиковых атомов хлора формируют бесконечные цепи (рис. 5.45, *а*). Тетрахлорид технеция также полимерен. Оба вещества представляют собой гигроскопичные кристаллы, разлагающиеся на воздухе и под дей-

Re
Cl
а

$[Re_2Cl_8]^{2-}$ (синий) — Cl_2, CH_2Cl_2 → $[Re_2Cl_9]^-$ (зеленый)
$[Re_2Cl_9]^-$ (зеленый) — Fe, ацетон → $[Re_2Cl_8]^{2-}$ (синий)
$[Re_2Cl_9]^-$ (зеленый) — Cu, ацетон → $[Re_2Cl_9]^{2-}$ (фиолетовый)
$[Re_2Cl_9]^{2-}$ (фиолетовый) — Cl_2, CH_2Cl_2 → $[Re_2Cl_9]^-$ (зеленый)
$[Re_2Cl_8]^{2-}$ (синий) — HBr, CH_3OH → $[Re_2Br_8]^{2-}$ (оливковый)
$[Re_2Cl_9]^-$ (зеленый) — HBr, CH_3OH → $[Re_2Br_8]^{2-}$ (оливковый)
$[Re_2Cl_9]^{2-}$ (фиолетовый) ✕ $[Re_2Br_9]^{2-}$ (коричневый)
$[Re_2Br_8]^{2-}$ (оливковый) — Br_2, CH_2Cl_2 → $[Re_2Br_9]^-$ (красный)
$[Re_2Br_9]^-$ (красный) — Fe, ацетон → $[Re_2Br_9]^{2-}$ (коричневый)

б

50 лет ИОНХ им. Н.С.Курнакова АН СССР
ПОЧТА СССР 4к

в

Рис. 5.44. Биядерные галогенидные кластеры рения:
а — строение комплекса $[Re_2Cl_8]^{2-}$; *б* — схема превращений октахлородиренатов; *в* — изображение структуры $[Re_2Cl_8]^{2-}$ на марке, выпущенной в 1968 г. в честь 50-летия Института общей и неорганической химии (ИОНХ) им. Н.С.Курнакова АН СССР

ления +2,5. Получены также биядерные комплексы состава $K_8[Tc_2Cl_8]_3 \cdot 4H_2O$ и $Cs_8[Tc_2Cl_8]_3 \cdot 2H_2O$ со степенью окисления технеция +2,67*.

* *Коттон Ф.А., Уолтон Р.* Кратные связи металл—металл. — М.: Мир, 1985.

ствием щелочей. В концентрированной соляной кислоте они образуют интенсивно окрашенные растворы, содержащие хлоридные комплексы.

Из хлоридов технеция наиболее устойчив темно-красный кристаллический тетрахлорид $TcCl_4$. Его синтезируют прямым хлорированием, действием газообразного HCl на технеций при температуре 350—500 °С или взаимодействием высшего оксида с пара́ми CCl_4. В отличие от тетрахлорида рения в структуре $TcCl_4$ расстояние между атомами технеция (0,362 нм) слишком велико для образования связей металл—металл. На отсутствие таких связей указывает также высокая магнитная восприимчивость соединения. Существование $TcBr_4$ находится под вопросом, сведения о TcI_4 отсутствуют. Тетрабромиды и тетраиодиды рения получают восстановлением перренатов в водном растворе соответствующей галогеноводородной кислоты. Структура этих веществ неизвестна.

Действием на пертехнетаты и перренаты сильным восстановителем в концентрированной соляной кислоте могут быть получены комплексные хлориды:

$$KTcO_4 + 3KI + 8HCl = K_2[TcCl_6] + {}^3\!/_2 I_2 + 2KCl + 4H_2O$$

Реакция восстановления протекает по сложному механизму. Первоначально образуется комплекс технеция(V), который диспропорционирует на TcO_4^- и $[TcCl_6]^{2-}$.

Гексахлоротехнециевая(IV) кислота выделена из раствора в виде кристаллогидрата $H_2[TcCl_6] \cdot 9H_2O$. В ее структуре ионы $[TcCl_6]^{2-}$, имеющие форму слегка искаженного октаэдра, молекулы воды и ионы H_3O^+ соединены водородными связями в зигзагообразные цепочки. Кислоты $H_2[TcCl_6]$ и $H_2[ReCl_6]$ сильные; образуют соли со многими металлами. Гексахлоротехнетаты и гексахлоренаты щелочных металлов и аммония растворимы в воде; с ростом размера катиона растворимость уменьшается. В растворах они медленно гидролизуются до диоксидов $MO_2 \cdot nH_2O$, проходя через промежуточные стадии $[MCl_5(H_2O)]^-$, $[MCl_4(H_2O)_2]$ и $[MCl_3(H_2O)_3]^+$.

Черно-коричневый хлорид рения(V) $ReCl_5$ получают взаимодействием простых веществ. В твердом состоянии он состоит из димеров $Cl_4Re(\mu\text{-}Cl)_2ReCl_4$, в которых два октаэдра $[ReCl_6]$ соединены двумя мостиковыми атомами хлора (рис. 5.45, *б*). При температуре 150 °С начинается возгонка пентахлорида, сопровождающаяся его разложением на Re_3Cl_9 и Cl_2. В воде вещество диспропорционирует с осаждением гидратированного диоксида:

$$3ReCl_5 + 12H_2O = HReO_4 + 2ReO_2 \cdot 2H_2O\downarrow + 15HCl$$

а в соляной кислоте образует зеленые растворы, содержащие комплексные хлориды:

$$3ReCl_5 + 4H_2O = HReO_4 + 2H_2[ReCl_6] + 3HCl$$

При сплавлении пентахлорида рения с хлоридом калия образуется устойчивый гексахлороренат(IV):

$$2ReCl_5 + 4KCl \overset{t}{=} 2K_2[ReCl_6] + Cl_2\uparrow$$

Гексахлориды технеция и рения MCl_6 синтезируют из простых веществ при повышенном давлении хлора. Подобно другим ковалентным галогенидам на влажном воздухе они дымят, выделяя пары HCl. Гидролиз сопровождается диспропорционированием.

При нагревании на воздухе хлориды технеция и рения окисляются, превращаясь в оксохлориды:

$$6Re_3Cl_9 + 21O_2 \overset{t}{=} 6ReOCl_4 + 12ReO_3Cl + 9Cl_2\uparrow$$

$$4ReCl_5 + 4O_2 \overset{t}{=} 2ReOCl_4 + 2ReO_3Cl + 5Cl_2\uparrow$$

В целом оксохлориды технеция и рения более многочисленны, чем оксохлориды марганца, и более устойчивы. Их гидролиз сопровождается диспропорционированием:

$$3ReOCl_4 + 9H_2O = 2HReO_4 + ReO_2 \cdot 2H_2O\downarrow + 12HCl$$

Коричневый оксохлорид $ReOCl_4$ получен взаимодействием сухого кислорода с пентахлоридом рения. Вещество состоит из молекул, в которых реализуется квадратно-пирамидальная координация атомов рения с атомом кислорода в вершине. При нагревании до температуры кипения оксохлорид разлагается, а при облучении светом переходит в неустойчивый $ReOCl_3$. Оксохлорид рения(VII) ReO_3Cl — легколетучая жидкость, образующаяся при действии хлороводорода на нагретый рениевый ангидрид, при хлорировании триоксида рения, окислении сульфида ReS_2 смесью хлора и кислорода:

$$2ReS_2 + 3Cl_2 + 3O_2 = 2ReO_3Cl + 2S_2Cl_2$$

Во влажном воздухе он дымит, быстро гидролизуясь. Вступает во взаимодействие со многими металлами, в том числе с ртутью и серебром.

Бесцветный TcO_3Cl — легкокипящая жидкость, полученная при действии кислорода на $TcCl_4$. Коричневый $TcOCl_3$ образуется при хлорировании диоксида TcO_2 или при фотохимическом распаде $TcOCl_4$; при нагревании выше 500 °C сублимируется. Красный легкоплавкий (температура плавления ~35 °C) $TcOCl_4$ получают хлорированием металла в присутствии следов кислорода и отделяют от сопутствующих $TcCl_4$ и $TcOCl_3$ фракционной перегонкой в вакууме в темноте.

Группировка MO^{3+}, содержащаяся в ионе $[MOCl_5]^{2-}$, напоминает ион ванадила VO^{2+}. Она возникает при восстановлении ионов пертехнетатов и перренатов в холодной концентрированной соляной кислоте. В зеленых кристаллах $(NH_4)_2[TcOCl_5]$ длина апикальной двойной связи Tc=O составляет 0,172 нм. В воде соль мгновенно гидролизуется на TcO_4^- и $[TcCl_6]^{2-}$, а раствор HI быстро восстанавливает ее до производных Tc(IV).

Желтый пентафторид TcF_5 (температура плавления 50 °C) синтезируют нагреванием (350 °C) тонкого порошка технеция в струе фтора, разбавленного азотом, или действием иода на раствор TcF_6 в пентафториде иода:

$$2TcF_6 + I_2 = 2TcF_5 + 2IF$$

При взаимодействии фторидов щелочных металлов с TcF_5 в растворе IF_5 образуются соли аниона $[TcF_6]^-$ желтого цвета. Водой они разлагаются на $[TcF_6]^{2-}$, TcO_4^- и TcO_2.

Гексафторид TcF_6 получают из простых веществ при температуре 400 °C в никелевом реакторе. Он представляет собой легкоплавкое твердое вещество золотистого цвета, растворимое в HF. При действии щелочи выделяет черный осадок диоксида:

$$3TcF_6 + 20NaOH = 2NaTcO_4 + TcO_2\downarrow + 18NaF + 10H_2O$$

Несмотря на отсутствие бинарного тетрафторида TcF_4, фторотехнетаты(IV) получены сплавлением $K_2[TcCl_6]$ с KHF_2. Ион $[TcF_6]^{2-}$ устойчив к гидролизу, щелочами разрушается.

Бинарные фториды рения наиболее многочисленны, хотя низшие фториды ReF_2 и ReF_3 нестабильны и мало изучены. Тетрафторид ReF_4 получают действием паров гек-

сафторида на металлический Re при температуре 550 °С. Пентафторид ReF_5 может быть получен взаимодействием простых веществ и восстановлением гексафторида ReF_6 на вольфрамовой проволоке при температуре 600 °С:

$$6ReF_6 + W = 6ReF_5 + WF_6$$

Пентафторид рения(V) — низкоплавкое летучее твердое вещество, состоящее из димеров Re_2F_{10} и легко гидролизующееся водой с диспропорционированием; кислородом воздуха переводится в оксофторид $ReOF_3$.

Гексафторид ReF_6 синтезируют из простых веществ при температуре 120 °С. Это наиболее легкоплавкий и летучий из фторидов рения. Соединение термически устойчиво, возгоняется без разложения; энергично гидролизуется водой с диспропорционированием; под действием кислорода дает оксофториды ReO_2F_2 и $ReOF_4$; при температуре 300 °С разъедает кварц и стекло:

$$3ReF_6 + 3SiO_2 = 2ReO_3F + ReF_4 + 3SiF_4$$

Светло-желтый гептафторид ReF_7 получают из простых веществ при повышенном давлении и температуре 400 °С. Спектроскопически установлено, что его молекула имеет форму пентагональной бипирамиды. Это легколетучее твердое вещество; интенсивно гидролизуется водой; химически активно; с кислородом воздуха образует оксофториды ReO_3F, ReO_2F_3, $ReOF_5$.

Известны два оксофторида технеция: $TcOF_4$ и TcO_3F. Первый из них образуется наряду с фторидом TcF_5 при синтезе из простых веществ в случае загрязнения фтора примесью кислорода, а TcO_3F синтезируют пропусканием фтора над TcO_2 в никелевой аппаратуре при температуре 150 °С или растворением пертехнетата в безводном HF:

$$NH_4TcO_4 + 2HF = TcO_3F + NH_4F\downarrow + H_2O$$

Фтороренаты(VI) $M^I_2[ReF_8]$ и $M^I[ReF_7]$ получают действием жидкого гексафторида ReF_6 на фториды щелочных металлов. На воздухе они гидролизуются и разлагаются.

Описаны бромиды рения Re_3Br_9, $ReBr_4$, $ReBr_5$. Темно-коричневый пентабромид $ReBr_5$ получают прямым бромированием металлического рения при температуре 650 °С. Он термически нестоек, легко гидролизуется с диспропорционированием. Тримерный красно-коричневый Re_3Br_9 образуется при термическом распаде пентабромида $ReBr_5$. Трибромид по структуре и свойствам похож на трихлорид, отличается лишь меньшей устойчивостью к гидролизу. Темно-красный тетрабромид $ReBr_4$ синтезируют осторожным выпариванием раствора $HReO_4$ в избытке кислоты HBr. Он сильно гигроскопичен и хорошо растворяется в воде, ацетоне и диэтиловом эфире.

Подробно изучены два иодида рения: Re_3I_9 и ReI_4. Блестящие черные кристаллы Re_3I_9 получены термическим распадом тетраиодида или введением метилового спирта в смесь $HReO_4$ и HI. Трииодид слабо растворим в воде и разбавленных растворах кислот; при температуре 170 °С переходит в ReI_2, а при 380 °С — в ReI, которые охарактеризованы недостаточно.

Черный тетраиоид ReI_4 получен медленным упариванием раствора $HReO_4$ в избытке иодоводородной кислоты. Это сильно гигроскопичное вещество, хорошо растворимое в воде, ацетоне и диэтиловом эфире; при нагревании разлагается.

Бинарные бромиды и иодиды технеция неизвестны, хотя могут быть стабилизированы в форме анионных комплексов, например $K_2[TcBr_6]$. Термическая устойчивость галогенотехнетатов и галогеноренатов при переходе от фторидов к иодидам сильно ослабевает. Так, комплекс $K_2[ReCl_6]$ возгоняется без разложения при температуре около 1 000 °С, тогда как $K_2[ReI_6]$ уже при 300 °С разлагается.

Контрольные вопросы

1. С чем связана гораздо бо́льшая устойчивость марганца в степени окисления +2 по сравнению с аналогичными соединениями ванадия и хрома?

2. Объясните, почему при температуре 900—1 200 °C равновесие реакции

$$MnS + H_2O \rightleftarrows MnO + H_2S\uparrow$$

сдвинуто вправо. Что произойдет, если процесс проводить при еще более высокой температуре?

3. При реакции оксида марганца(II) с хлором при температуре 200 °C наряду с $MnCl_2$ образуются оксиды Mn_3O_4 и Mn_2O_3. Какое вещество нужно добавить в реакционную смесь, чтобы получить безводный $MnCl_2$ практически с количественным выходом?

4. Взаимодействие пиролюзита с избытком хлористого аммония при температуре 700 °C можно использовать для получения безводного хлорида марганца(II). Напишите уравнение реакции.

5. Как объяснить тот факт, что реакция между диоксидом марганца и ртутью протекает лишь в сильнокислой среде:

$$2MnO_2 + 2Hg + 3H_2SO_4 = 2MnSO_4 + Hg_2OSO_4 + 3H_2O$$

Приведите примеры других процессов с участием диоксида марганца, которые возможны лишь при подкислении.

6. Могут ли быть получены аммиакаты марганца(III)? Что произойдет, если на ацетат марганца(III) подействовать водным раствором аммиака?

7. Десятичные логарифмы первых констант образования комплексов марганца(II) и марганца(III) с этилендиаминтетрауксусной кислотой равны 14,0 и 24,9. Какому комплексу принадлежит какое значение? Ответ поясните.

8. Почему гидроксид марганца(II) не удается количественно осадить аммиаком?

9. При взаимодействии *трис*-(ацетилацетоната)марганца(III) с бромоводородом образуется дибромо-*бис*-(ацетилацетонат)марганца(III). Напишите уравнение реакции и изобразите все возможные изомеры этого комплекса.

10. Предскажите координационный полиэдр иона марганца, цвет и химические свойства минерала депюжолсита $Ca_3Mn(SO_4)_2(OH)_6(H_2O)_3$.

11. В каком интервале pH термодинамически возможно окисление марганца(II) кислородом воздуха ($E°(Mn^{3+}/Mn^{2+})$ = 1,51 В, $E°(O_2/H_2O)$ = 1,23 В)?

12. Объясните, почему концентрированные растворы технециевой кислоты окрашены в красный цвет, а разбавленные — бесцветные, в то время как марганцевая кислота интенсивно окрашена как в разбавленных, так и в концентрированных растворах.

13. Продуктами хлорирования диоксида рения являются оксохлориды $ReOCl_4$ и ReO_3Cl. Сопоставьте их строение, склонность к гидролизу и окислению.

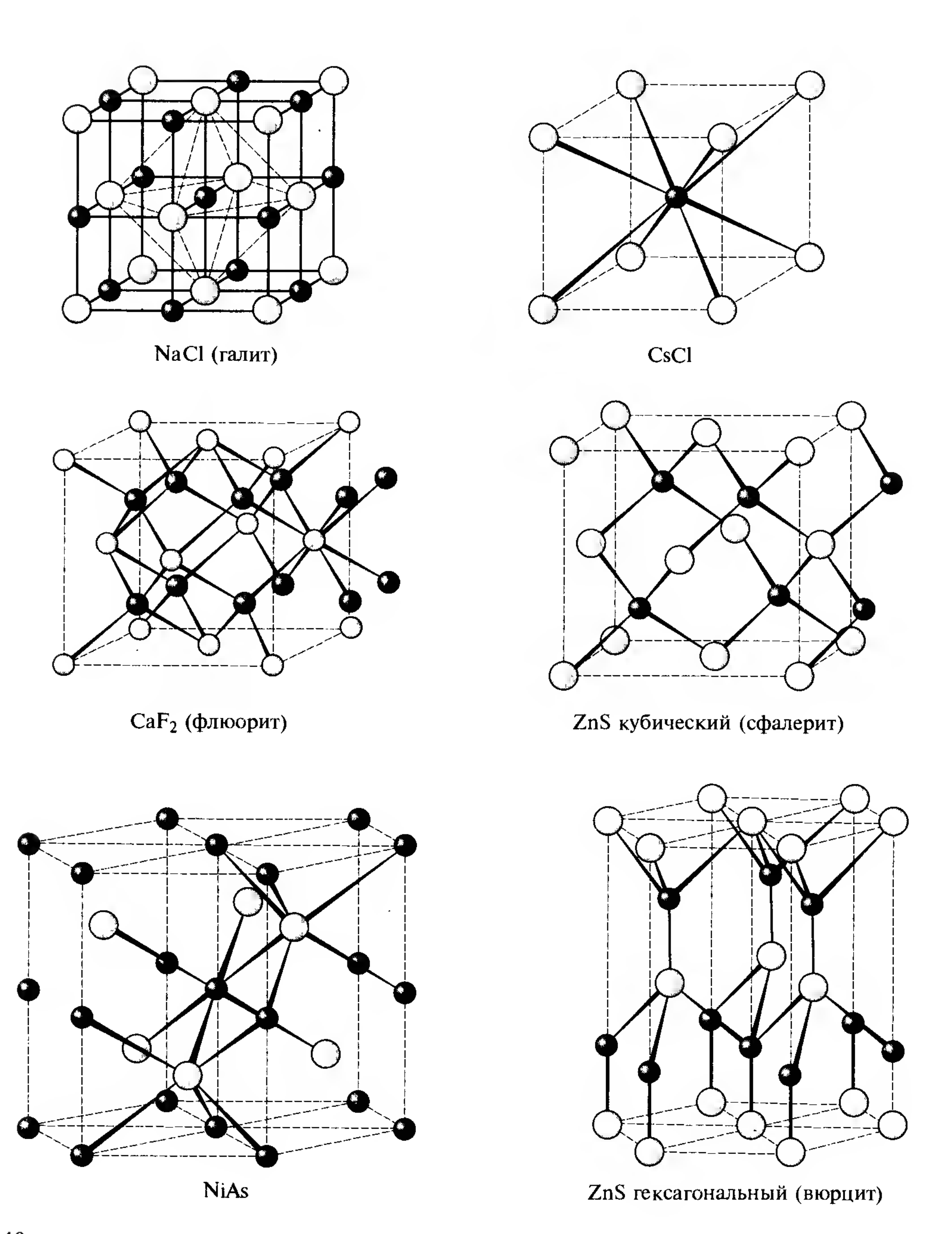
14. При растворении хлорида рения(III) в ацетоне образуются частицы, в которых на один атом рения приходится три атома хлора и одна треть молекулы ацетона. Выскажите предположение о строении такой частицы и ее магнитных свойствах. Что произойдет, если полученный раствор разбавить водой?

15. При кипячении суспензии оксида марганца(IV) в концентрированной соляной кислоте с добавленным в нее диоксидом свинца раствор окрашивается в фиолетово-красный цвет. Напишите уравнение реакции.

ПРИЛОЖЕНИЯ

Приложение 1

Важнейшие структурные типы бинарных соединений



NaCl (галит)

CsCl

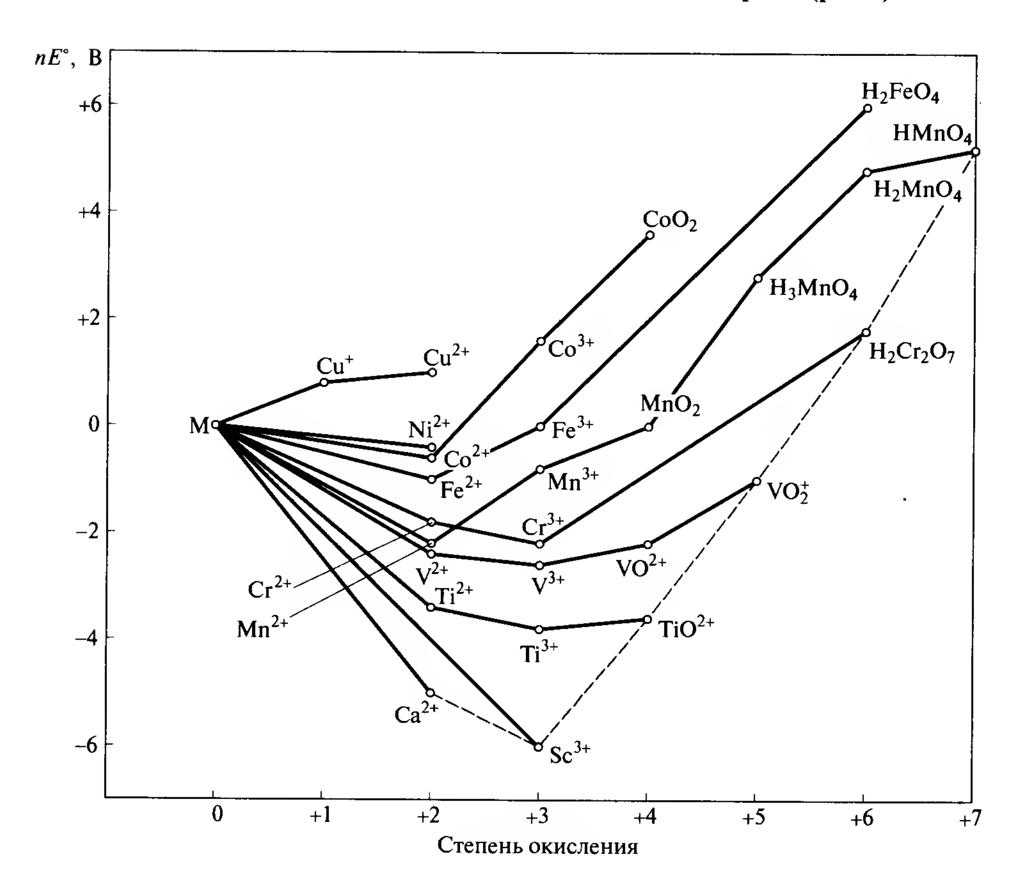
CaF_2 (флюорит)

ZnS кубический (сфалерит)

NiAs

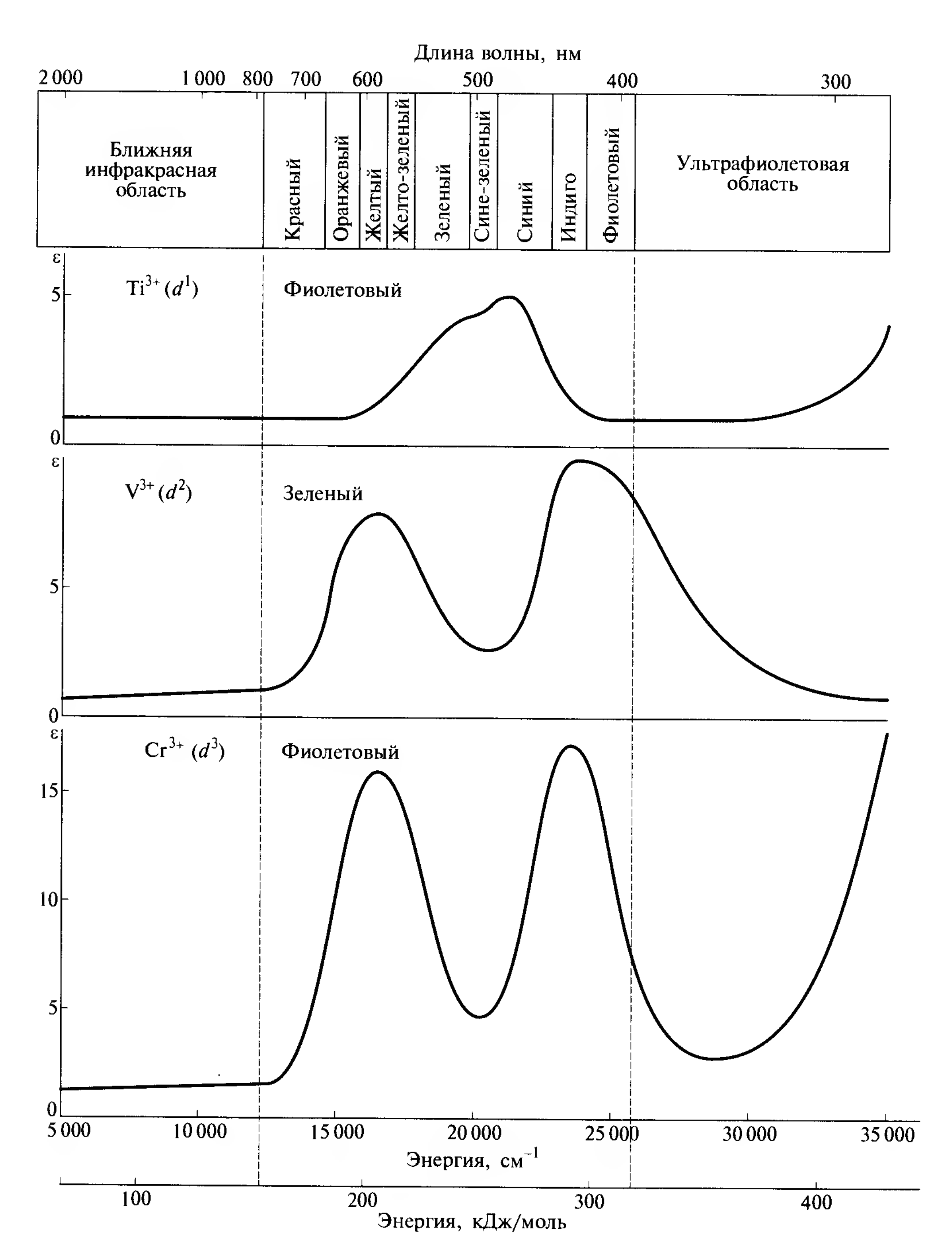
ZnS гексагональный (вюрцит)

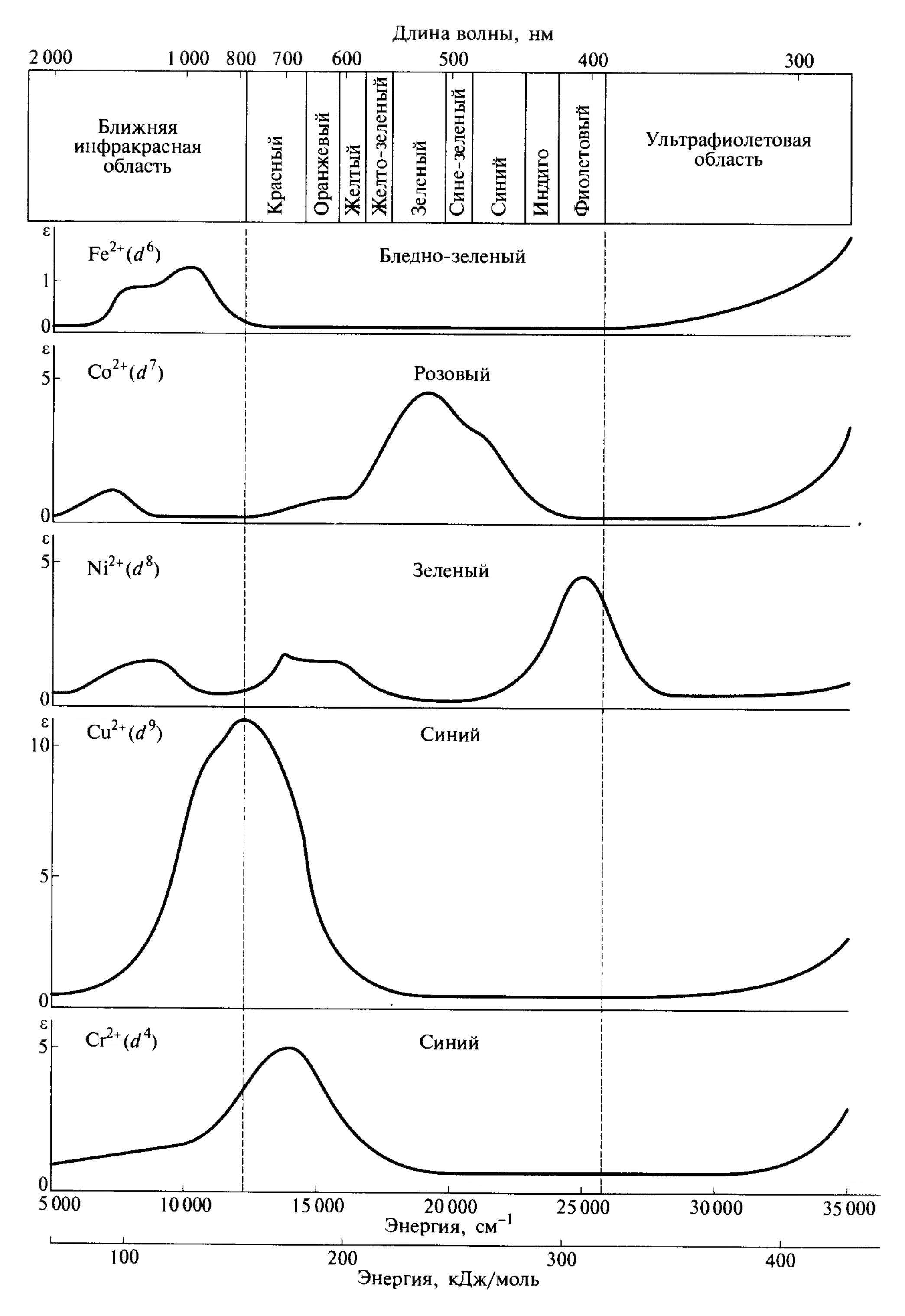
Диаграмма Фроста для 3*d*-элементов в кислой среде (pH 0)*



* *Шрайвер Д., Эткинс П.* Неорганическая химия. — М.: Мир, 2004.

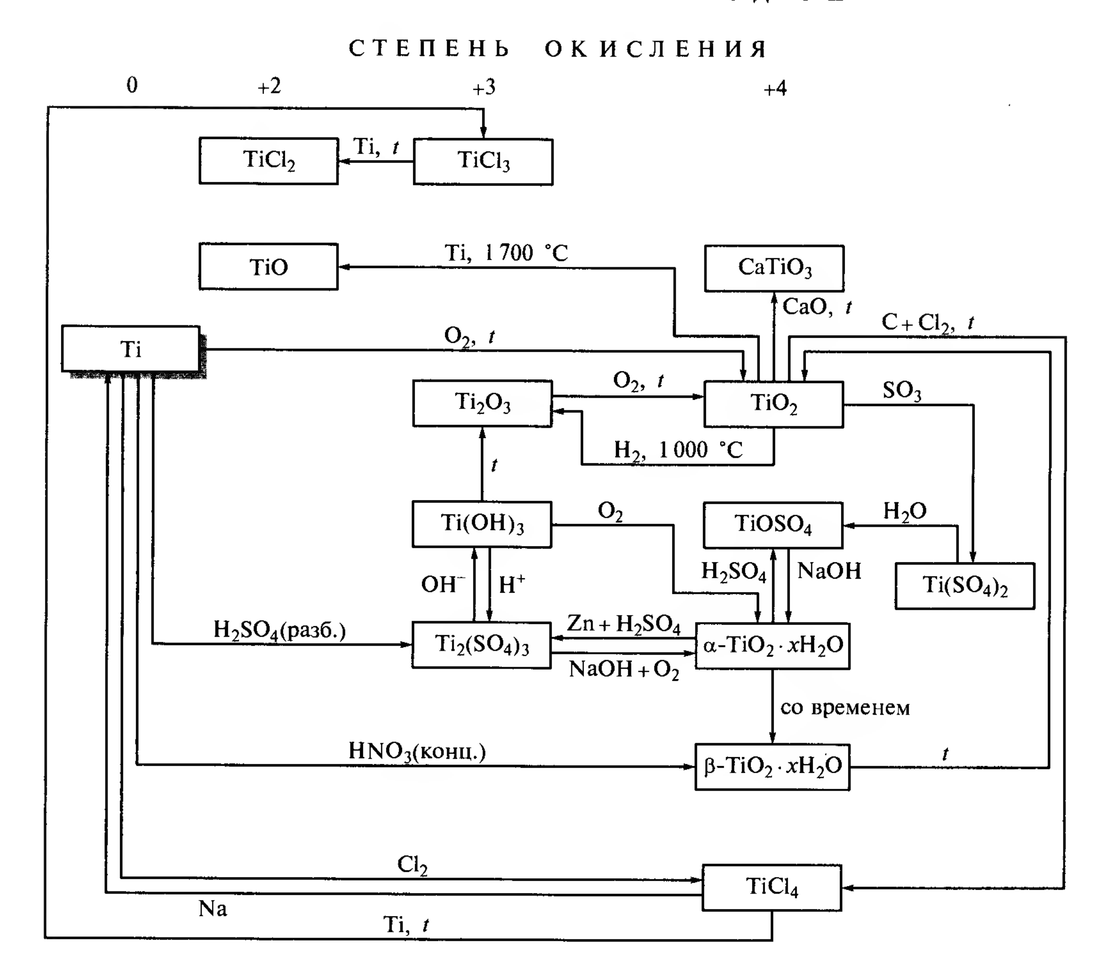
Электронные спектры поглощения аккваионов 3*d*-металлов



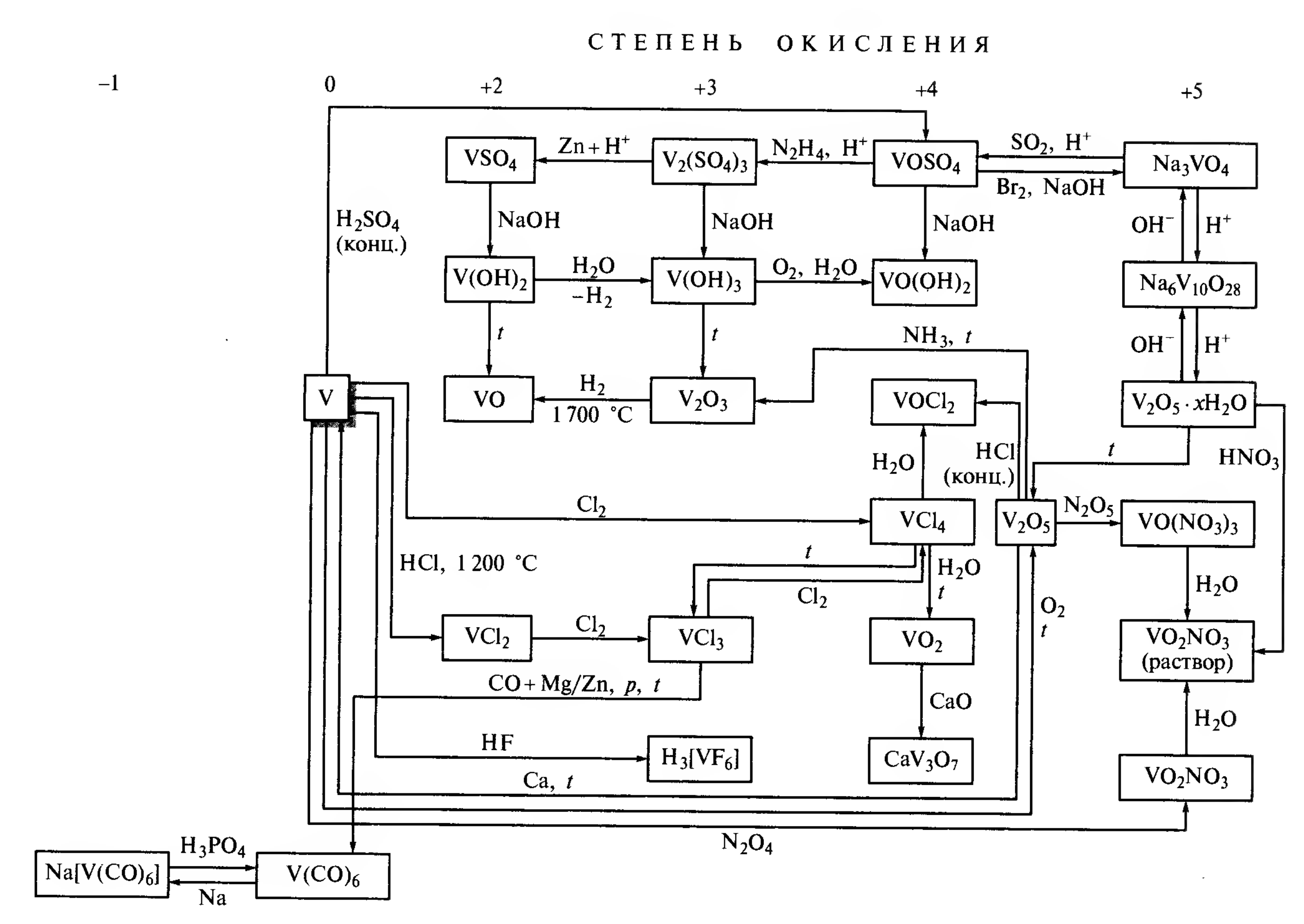


Длина волны, нм
2 000
1 000
800
700
600
500
400
300
Ближняя инфракрасная область
Красный
Оранжевый
Желтый
Желто-зеленый
Зеленый
Сине-зеленый
Синий
Индиго
Фиолетовый
Ультрафиолетовая область
ε
Fe2+(d6)
Бледно-зеленый
Co2+(d7)
Розовый
Ni2+(d8)
Зеленый
Cu2+(d9)
Синий
Cr2+(d4)
Синий
5 000
10 000
15 000
20 000
25 000
30 000
35 000
Энергия, см−1
100
200
300
400
Энергия, кДж/моль

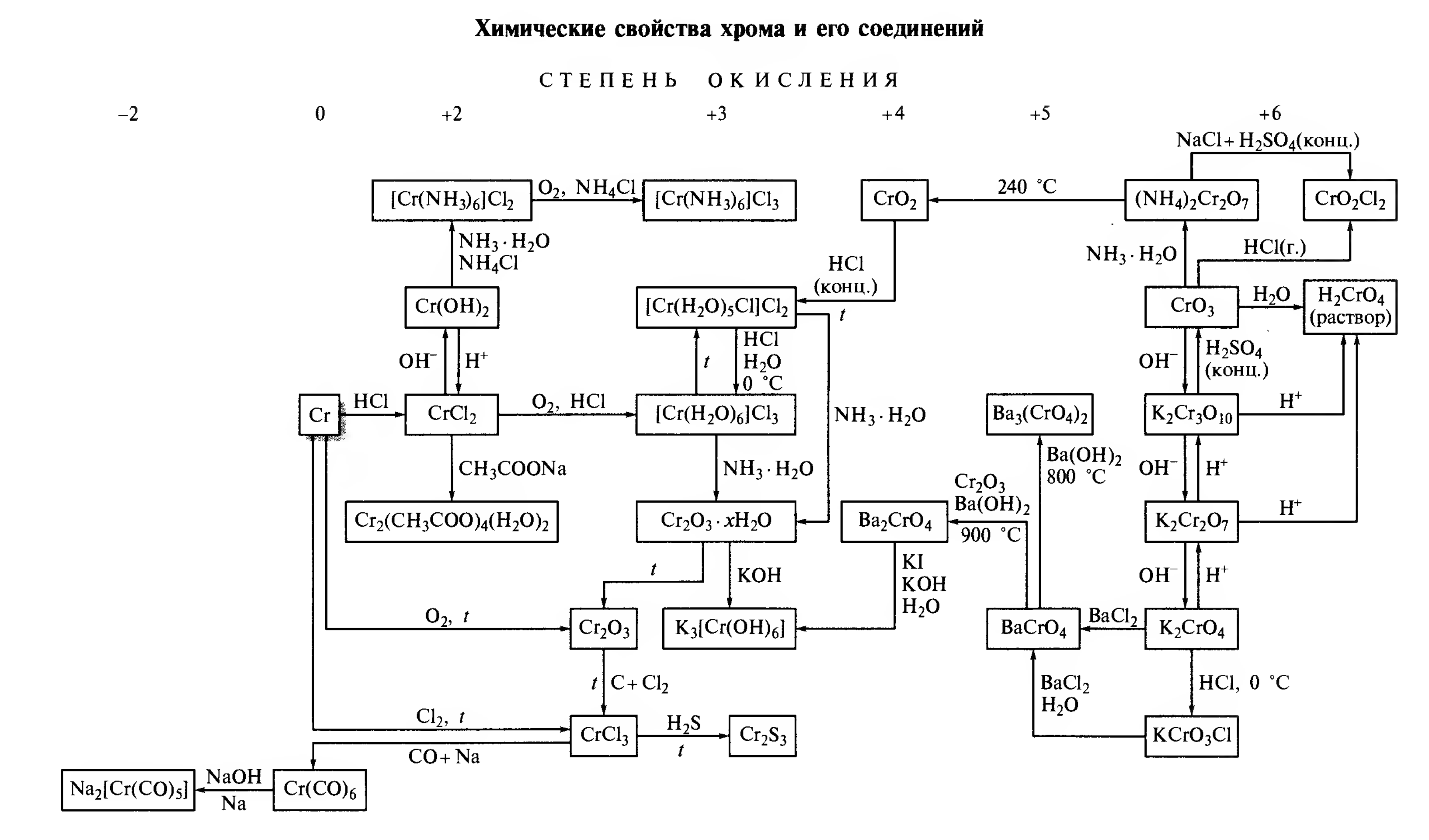
Химические свойства титана и его соединений



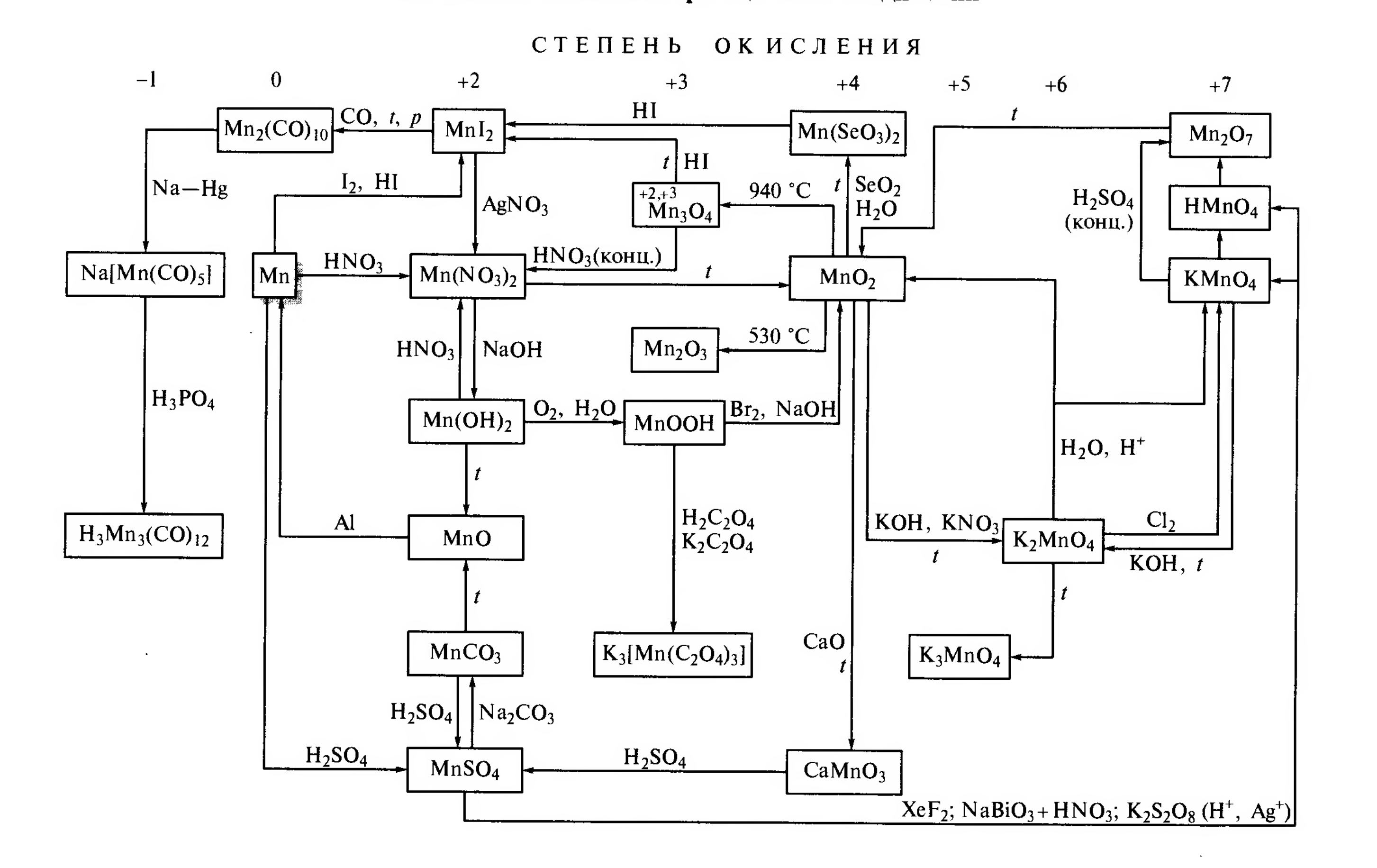
Химические свойства ванадия и его соединений



Химические свойства хрома и его соединений



Химические свойства марганца и его соединений



ОГЛАВЛЕНИЕ

Учебное издание

Дроздов Андрей Анатольевич,
Зломанов Владимир Павлович,
Мазо Галина Николаевна,
Спиридонов Феликс Максович

Неорганическая химия

Том 3

Химия переходных элементов

Книга 1

Учебник

Редактор *И. Б. Ковалева*
Технический редактор *О. Н. Крайнова*
Компьютерная верстка: *Л. М. Беляева*
Корректоры *Л. В. Гаврилина*, *В. М. Малек*

Изд. 101109622. Подписано в печать 31.05.2006. Формат 70×100/16.
Гарнитура «Таймс». Печать офсетная. Бумага офсетная № 1. Усл. печ. л. 28,6.
Тираж 3 000 экз. Заказ № 3511.

Издательский центр «Академия». www.academia-moscow.ru
Санитарно-эпидемиологическое заключение № 77.99.02.953.Д.0047963.07.04 от 20.07.2004.
117342, Москва, ул. Бутлерова, 17-Б, к. 360. Тел./факс: (495) 330-1092, 334-8337.

Отпечатано с электронных носителей издательства.
ОАО "Тверской полиграфический комбинат", 170024, г. Тверь, пр-т Ленина, 5.
Телефон: (4822) 44-52-03, 44-50-34, Телефон/факс: (4822) 44-42-15
Home page - www.tverpk.ru Электронная почта (E-mail) - sales@tverpk.ru